

**Forschungsgesellschaft  
für angewandte  
Systemsicherheit und  
Arbeitsmedizin**



## **Bestimmung der in Arbeits- bereichen von Räumereien vorhandenen Gase, Dämp- fe und Aerosole**

Forschungsprojekt: F - 01 - 9301

Bearbeiter: Dr. Andrejs, Brigitte;  
Dr. Fehlaue, Michael; Dr. Waga, Niels-Carsten

unter Mitwirkung: Dipl.-Ing. (FH) Braun, Jörg;  
Dr. Weigl, Mathias; Dipl.-Chem. (FH)  
Mateo-Murawski, Anna; Dr. Schuh, Claudia;  
Dipl.-Ing. Köchy, Jürgen; Kiefer, Claudia



## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Gesetzliche Grundlagen und Zielsetzung	4
2. Räucherprozeß	4
3. Meßstrategie	10
3.1 Meßmethoden und Ort der Untersuchungen	10
3.1.1 Probenahme / Analytik	10
3.1.2 Probenahme als "WORST CASE"	12
3.2 Umfang des Meßprogramms	20
4. Auswertung der Ergebnisse in Arbeitsbereichen	22
4.1 Gesamtdarstellung	22
4.2 Einzelergebnisse	27
4.2.1 PAK/B[a]P	27
4.2.2 Kohlenmonoxid CO	28
4.2.3 Formaldehyd/Acrolein	29
4.2.4 Gesamtbeurteilung von CO -Formaldehyd-Acrolein	38
5. Möglichkeiten der Klimatisierung/Lüftung	40
6. Toxikologische Bewertung	41
6.1 Beurteilung der Belastung durch Benzo[a]pyren	41
6.2 Biologisches Monitoring	42
6.3 Arbeitsmedizinische Vorsorge	44
7. Zusammenfassung	45
8. Danksagung	46



---

	<u>Verzeichnis der Bilder</u>	<u>Seite</u>
Bild 1	Grundtyp: Altonaer Ofen	6
Bild 2	Automatikofen mit externer Raucherzeugung	7
Bild 3.1 - 3.4	Beispiele für den Raucheintritt aus Altonaer Öfen über Undichtigkeiten der Ofentüren	13
Bild 4.1 - 4.7	Beispiele für den Rauchaustritt bei geöffneten Öfen	15
Bild 5	Gut geführter Altonaer Ofen	19
Bild 6	Automatik/Ofen	19
	<u>Verzeichnis der Abbildungen</u>	
Abbildung 1	B[a]P-Konzentration	31
Abbildung 2	PAK-Konzentration	32
Abbildung 3	PAK-B[a]P	33
Abbildung 4	CO	34
Abbildung 5	Formaldehyd	35
Abbildung 6	Acrolein	36
Abbildung 7	Aldehyde (Formaldehyd/Acrolein)	37
Abbildung 8	Gesamtbelastung der MAK-Stoffe	39
Abbildung 9	Dimethoxyphenolbelastung	44
	<u>Verzeichnis der Tabellen</u>	
Tabelle 1	Darstellung der Gesamtergebnisse	24
	Literaturverzeichnis	46
Anlage 1		
Anlage 2		



## 1. Gesetzliche Grundlagen und Zielsetzung

In der TRGS 551 [1] wird der Räucherprozeß als Verfahren beschrieben, bei dem in der Luft am Arbeitsplatz vorkommende komplexe Stoffgemische stets krebserzeugende PAK's enthalten.

Grundlage dafür sind Untersuchungen an Pyrolyseprodukten von Holz, den sogenannten Holzteeren.

Vorschriften zum Umgang mit krebserzeugenden und erbgutverändernden Gefahrstoffen sind im sechsten Abschnitt der Gefahrstoffverordnung [2] enthalten. Die Pyrolyseprodukte aus organischem Material werden unter § 35 Abschnitt 4 behandelt.

Als Anhalt für die zu treffenden Schutzmaßnahmen und die meßtechnische Überwachung am Arbeitsplatz wird der TRK-Wert für Benzo[a]pyren herangezogen.

Bisherige Untersuchungen an Räucherarbeitsplätzen ergeben ein sehr uneinheitliches Bild [18, 19, 20], bedingt durch unterschiedliche technische Ausrüstung der untersuchten Arbeitsplätze sowie unterschiedliche Meßverfahren.

In den Jahren 1992 - 1996 wurden Untersuchungen in Fisch-Räuchereibetrieben der BGN durchgeführt. Ziel der Arbeiten war die Erfassung von luftgetragenen Stoffen (Gasen, Dämpfen und Aerosolen) im Arbeitsbereich Räuchern und Raucherzeugung, sowie die Ermittlung rauchspezifischer Stoffe in Körperflüssigkeiten. Diese Untersuchungen wurden vom Institut für Biologisches Monitoring der Bayer AG durchgeführt.

Aufbauend auf ersten Ergebnissen [18] wurde das vorliegende Projekt geplant und durchgeführt.

## 2. Räucherprozeß

In den Räuchereibetrieben wird nach unterschiedlichen Verfahren geräuchert. Das ursprüngliche Räuchern, in sogenannten Altonaer Öfen ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu räuchernde Gut unmittelbar im Rauch über dem pyrolytisch zersetzten Holz geräuchert wird.

Die Gestaltung der alten Öfen und die technologischen Abläufe beim Räuchern lassen ein Eindringen des Rauches in den Arbeitsbereich zu (Bild 1). Das Räuchern in Altonaer Öfen ist rückläufig. Geräuchert wird in immer größerem Umfang in automatischen Anlagen.



Im Gegensatz zu den Altonaer Öfen wird in modernen automatischen Anlagen eine Trennung von Räucherammer und Raucherzeuger (Bild 2 [4]) vorgenommen. Hierbei werden vorrangig absatzweise arbeitende Anlagen verwendet, wobei auch kontinuierlich arbeitende Anlagen im Einsatz sind. Zur Raucherzeugung werden unterschiedliche Prinzipien genutzt [5].

Das Räuchern von Lebensmittel dient der Haltbarmachung und der Geschmacksbeeinflussung. Das Räuchern von Fleischwaren und Fischwaren sowie auch einiger anderer Lebensmittel wie z.B. Käse, gehört zu den ältesten Verfahren zur Konservierung von Lebensmitteln [5]; [8].

Zum Räuchern von Fleisch- und Fischwaren wird Holz pyrolytisch zersetzt. Für das Räuchern von Fischen werden vorrangig Buchen- und Eichenholz verwendet. Die Pyrolyse erfolgt bei Temperaturen  $> 200$  °C. Die Pyrolysetemperatur und auch die Holzart beeinflussen die Rauchzusammensetzung [5]. Darüber hinaus ergeben sich Rauchbestandteile aus der Wirkung des Rauches und der Temperatur auf das Räuchergut.

Im Einzelnen wird durch Tóth [5] umfangreich zu den Rauchbestandteilen berichtet. Eine Vielzahl der Rauchbestandteile sind für die Beeinflussung des Räuchergutes erforderlich [3].

- Kresole/Phenole:  
Sie wirken Bakterien tötend, verhindern zusätzlich die Oxydation des Fischfettes.
- Aminosäure, Essigsäure und Formaldehyd:  
Sie hemmen die Wirkung verschiedener Mikroorganismen.
- Teeranteile:  
Sie färben den Fisch entsprechend goldgelb.
- Kohlenmonoxid:  
Gibt dem Fleisch die frische, rötliche Farbe (Vergleiche auch [6]).

Darüber hinaus entstehen Verbindungen, die für den Räucherprozeß nicht notwendig sind. Dieses sind insbesondere die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und hier insbesondere Benzo[a]pyren.

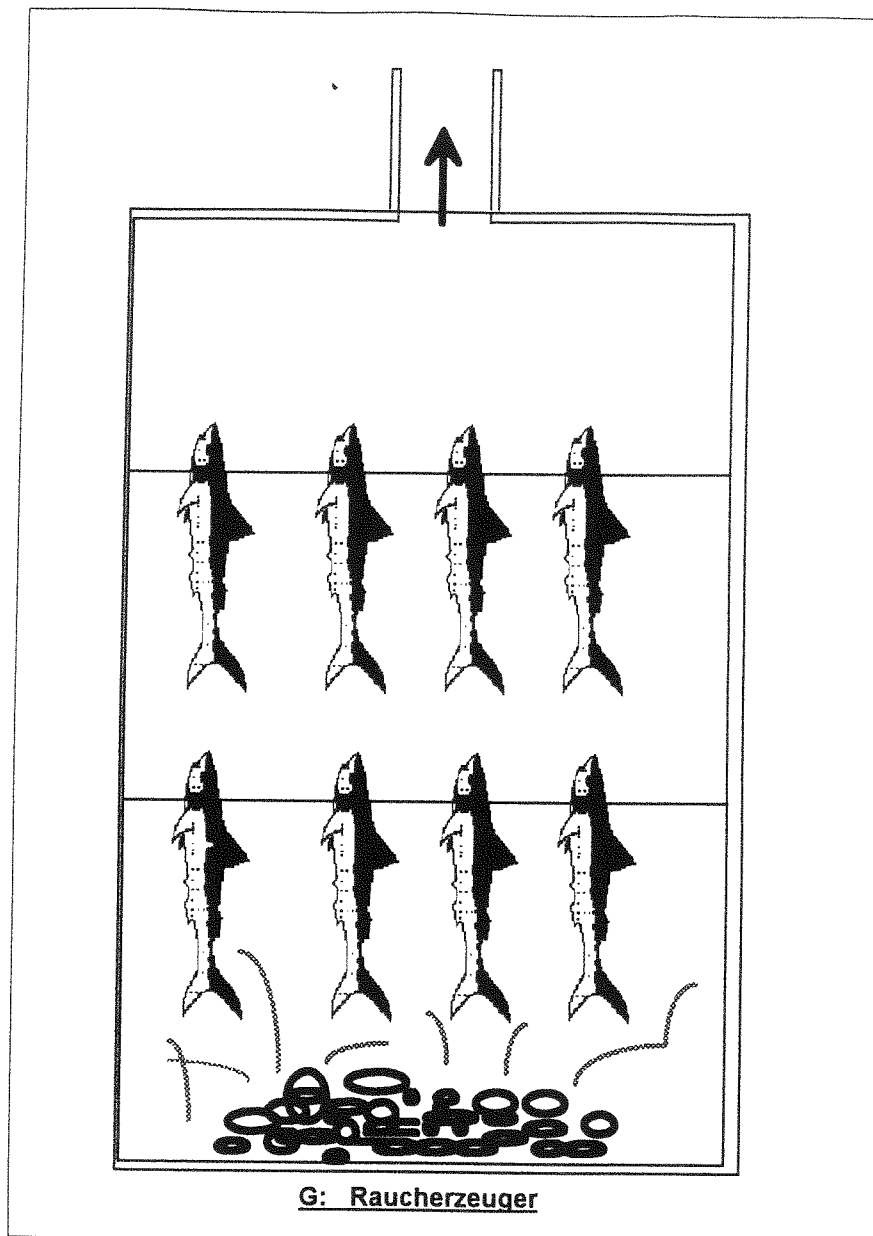


Bild 1: Grundtyp: Altonaer Ofen  
(umgezeichnet nach [4])  
Die gespitteten Fische werden in den Horden in unterschiedlicher Technologie  
in den Altonaer Ofen gebracht

1 manuell	3 Horden (bodengeführt)
2 Hubwagen	4 Horden (Hängebahnen)

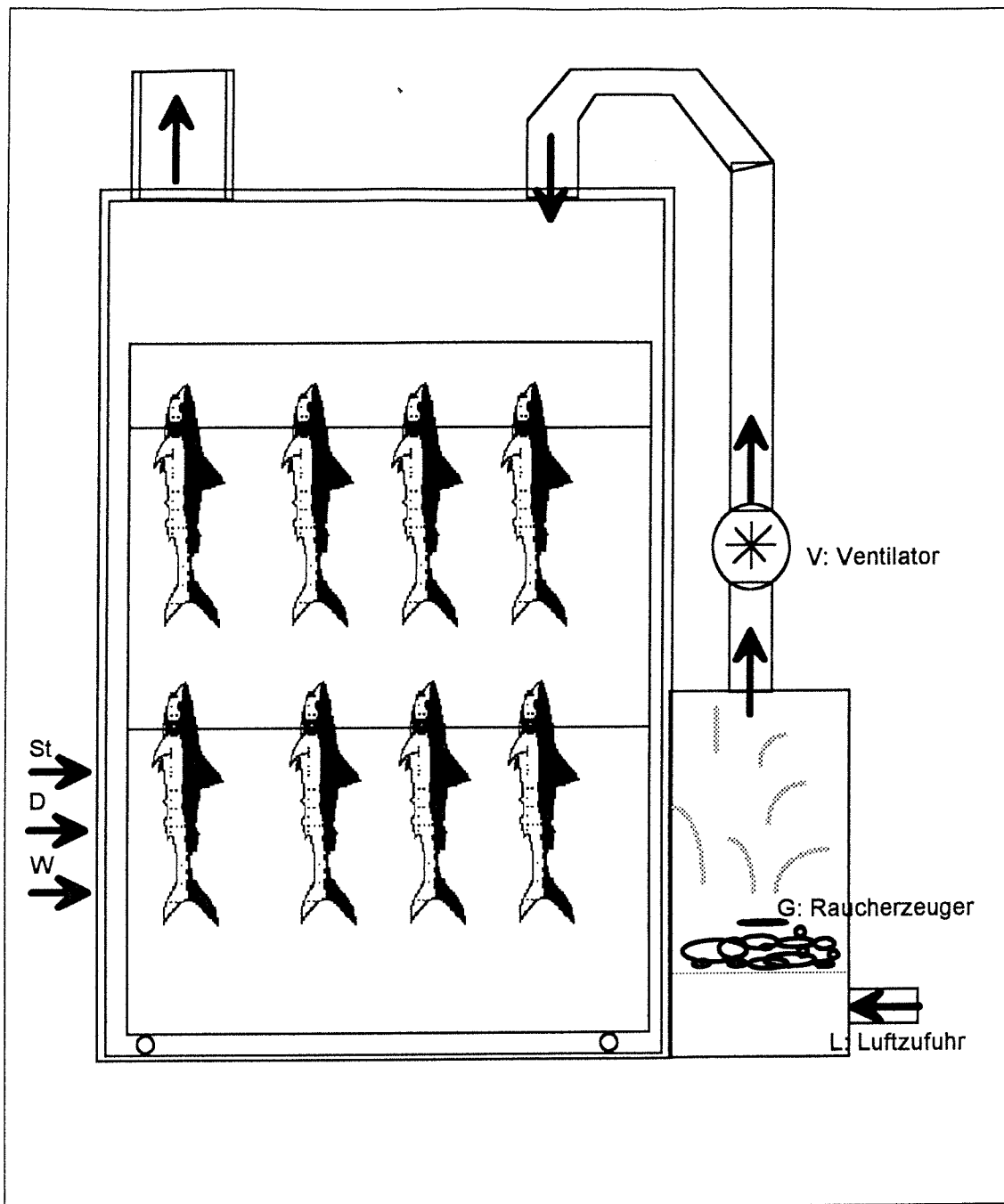


Bild 2: Automatikofen mit externer Raucherzeugung  
(umgezeichnet nach [2])  
G: Raucherzeuger  
St, D, W: Strom-, Dampf-, Wasseranschlüsse  
L: Luftzufuhr  
V: Ventilator



In der Fischräucherei unterscheidet man verschiedene Räucherverfahren:

- Heißräuchern bei Rauchgastemperaturen von 75 - 85 °C  
und Räucherzeiten von 2 - 4 h.
- Kalträuchern bei Rauchgastemperaturen von 18 - 25 °C  
und Räucherzeiten von 1 - 4 h. [3, 4, 8]

Das Warmräucherverfahren bzw. auch das Schwarzräucherverfahren sind für das Räuchern von Fisch nicht relevant [9].

Heißgeräuchert werden ganze, ausgenommene oder entgrätete Fische, wie Hering (Bückling), Sprotte, Scholle, Flunder, Heilbutt, Aal, Makrele u.a., ebenfalls wird Fischrogen geräuchert. Es wird Frischfisch sowie aufgetautes Gefriergut geräuchert.

Kaltgeräuchert werden vielfach salzgare Fische, z.B. Salzhering, Lachs, Schellfisch u.a. [10].

Die Tätigkeiten des Räucherns beinhalten:

1. Die Vorarbeiten zum Räuchern

- wie
- das Abtauen der Gefrierware
  - das Ausschlachten und Säubern der Ware
  - Filetieren
  - Spitten, Ablegen

(Diese Tätigkeiten werden nur bedingt vom Räucherer durchgeführt).

2. Das Räuchern

- Holzvorbereitung (Scheite spalten)
- Bestücken der Räucheröfen bzw. der Raucherzeuger mit Holz (Holzscheite, Holzspäne, Holzmehl)
- Anzünden des Holzes
- Kontrolle der Flamme/Glut, Rauchentwicklung, Temperatur
- Einbringen der gespitteten bzw. aufgelegten Fische/Fischwaren
- Führung und Kontrolle des Räucher- und Garzustandes
- Ausbringen des fertigen Räuchergutes
- Ablöschen der Glut

3. Die Nacharbeiten zum Räuchern

- Reinigen der Öfen/Anlagen
- Reinigen der Raucherzeuger
- Reinigen der Räucherei
- Reinigen der Öfen und Schornsteine durch Fremdfirmen/Schornsteinfeger
- zum Teil auch Transportarbeiten





Zum Reinigen der Öfen/Anlagen werden zum Teil Eiweißlöser und Hochdruckdampfgeräte verwendet.

Das Heißräuchern beinhaltet 2 Prozeßschritte [11]:

- Die thermische Behandlung des Räuchergutes um den Feuchtigkeitsgehalt zu senken und das Räuchergut zu garen.
- Die rauchtechnische Behandlung des Räuchergutes zur Konservierung, Geschmacksverbesserung und der Geruchsbeeinflussung.

Das Kalträuchern ist kein Gar- sondern nur ein Trocknungsprozeß der Produkte.

Bei automatischen Räucheranlagen erfolgt das Räuchern programmgesteuert. Der Räucherer kann nicht in den laufenden Räuchervorgang eingreifen. Die Türen des Räucherofens lassen sich erst nach Programmende und Evakuieren des Rauchs öffnen.

Beim Altonaer Ofen muß in den Räucherprozeß eingegriffen werden. Dieses betrifft:

- das Ablöschen von offenen Flammen
- das Auflegen von Holz (Spänen, Mehl)
- darüber hinaus werden die Ofentüren mehrfach geöffnet, um den Garstand des Räuchergutes zu prüfen bzw. das Räuchergut umzupositionieren

Bei geöffnetem Ofen prüft der Räucherer durch Anfassen das Räuchergut. Dabei tritt Rauch aus dem Räucherofen aus und gelangt in den Arbeitsbereich des dort tätigen Räucherers (Bilder 4).

Darüber hinaus sind die Ofentüren so konstruiert, daß durch undichte Stellen Rauch in den Arbeitsbereich austritt. Dieses betrifft insbesondere die Phase, die als "Intensivrauch" bezeichnet wird. Sie dauert ungefähr 20 - 60 Min.. In dieser Phase des Räuchervorgangs wird die Rauchaustrittsöffnung in der Ofendecke geschlossen und es kommt zu einem Überdruck im Ofen, was zu einem Rauchaustritt durch die Undichtigkeiten zwischen Ofenmauer und Tür führt (Bilder 3).



### **3. Meßstrategie**

#### **3.1 Meßmethoden und Ort der Untersuchungen**

Das Meßprogramm der BGN im Rahmen des Forschungsprojektes beinhaltet die Erfassung der Belastung der Atemluft im Arbeitsbereich des Räucherers sowie Untersuchungen zu biologischen Arbeitsplatztoleranzwerten.

In Räuchereien mit Altonaer Öfen und Automatiköfen wurden Voruntersuchungen durchgeführt (18). Dazu sammelten wir die Aerosole, Dämpfe und Gase auf Filtern, polaren und unpolaren Sammelmedien und analysierten die Eluate mittels GC/MS bzw. HPLC.

Nach der Identifizierung der Hauptbestandteile an luftfremden Stoffen wurden Meßmethoden entwickelt und validiert.

##### **3.1.1 Probenahme/Analytik**

#### **Aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenolderivate und aromatische Aldehyde**

Der Räucherrauch enthält Fette und Bestandteile aus der Räucherware. Eine Vielzahl der analysierten Stoffe wie z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, aromatische Aldehyde, Aromastoffe und die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind sehr gut in Ölen löslich. Um sowohl die in der Partikelphase gebundenen als auch die dampfförmig vorliegenden Komponenten in Räuchereien zu erfassen, wurde das GGP-Sammelsystem (BIA) modifiziert.

Dem Filter (bindemittelfreie Glasfaserfilter) wurde eine Kartusche gefüllt mit dem Inhalt dreier Aktivkohle- bzw. Silicagelröhrchen (Typ B) der Firma Dräger nachgeschaltet.

Aus Parallelmessungen mit A-Kohle bzw. Silicagelröhrchen zur Ermittlung der dampfförmigen luftfremden Stoffe zeigte sich, daß bei einer Ansaugrate von 3,5 l/min für Aerosole die Verweildauer zur Absorption dampfförmiger Inhaltsstoffe in der Kartusche nicht ausreicht.

Eine Verbesserung konnte erreicht werden, nachdem die Kartusche mit einem Keramikinterkörper mit feinen Bohrungen verschlossen wurde.

Die Probenahmedauer wurde sowohl für die Partikel als auch die Dämpfe auf 1 Stunde begrenzt, um eine Überladung der Probenträger zu vermeiden. Die Ansaugraten betragen 0,33 l/min für die Röhrchen und 3,5 l/min für die Kombinationssystem GGP. Das Eluat des Filters wurde ohne weitere Reinigungsmittel GC/MS untersucht, um Verluste leichtflüchtiger Komponenten zu vermeiden. Die Konzentration der Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz wurde durch Addition der in den beiden Sammelphasen gefundenen identischen Verbindungen errechnet. Es zeigte sich, daß ein erheblicher Teil auch leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe auf dem Filter zu finden war.

#### **Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe**

Es wurden sechs PAK's, die als krebserregend gelten sowie Fluoranthen erfaßt (siehe Tabelle 1).

Die Probenahme erfolgte nach der BGN Methode 1 mit bindemittelfreien Rundfiltern.



Die Probenahmedauer wurde auf 1 bzw. auf 2 Stunden begrenzt, um Verluste an Benzo[a]pyren zu vermeiden und, das Ausgasen leichtflüchtiger Verbindungen gering zu halten. Jeweils 2 oder 4 parallel beaufschlagte Filter wurden analysiert. Das Eluat wurden nach der Bestimmung der leichtflüchtigen Komponenten mit eine SiO<sub>2</sub>-Kartusche der Firma Machery/Nagel gereinigt und im HPLC mit einem Fluoreszenzdetektor analysiert.

### **Aldehyde**

Ein für Messungen von Aldehyden in Küchenaerosolen entwickeltes Probenahmesystem (22) wurde verwendet. Drei Impinger mit einer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in Acetonitril wurden hintereinander geschaltet und 20 Minuten mit 4 l/min Luft durchgesaugt. Mit dieser Sammelmethode werden sowohl die an die Aerosole gebundenen als auch die dampfförmigen Aldehyde erfaßt. Die Proben wurden ohne weitere Reinigung im HPLC mit UV-Detektor analysiert.

### **Amine**

Bestimmt wurden primäre und sekundäre aliphatische Amine. Die Probenahme und Analytik erfolgte nach der VDI-Richtlinie 2467 Blatt 2.

Zwei Impinger mit 0,1 n HCl wurden hintereinander geschaltet und 1 Stunde mit 1,8 l/min Luft durchgesaugt. Die Proben wurden ohne weitere Reinigung im HPLC mit UV-Detektor analysiert.

### **Organische Säuren**

Bei der Pyrolyse von Holz können insbesondere Ameisensäure und Essigsäure entstehen. Probenahme und Analyse der kurzkettigen organischen Säuren erfolgte nach der BIA-Methode (siehe BIA-Arbeitsmappe). Luft wurde mit 0,5 l/min durch ein Silicagelröhrchen Typ B (Firma Dräger) gesaugt. Die Probenahmedauer betrug 1 Stunde. Die Proben wurden ohne weitere Reinigung im HPLC mit Diodenarray-Detektor analysiert.

### **Nitrosamine**

Bestimmt wurden die flüchtigen N-Nitrosamine (N-Nitroso-dimethylamin, N-Nitroso-methylethylamin, N-Nitrosodipropylamin, N-Nitrosodiisopropylamin, Nitrosodibutylamin, N-Nitrosopiperidin, N-Nitrosopyrolidin, N-Nitrosomorpholin). Die Probenahme erfolgte mit Thermosorb N-Probenträgern der Firma Thermedics mit einer Ansaugrate von 2,0 l/min und einer Probenahmedauer von 3 Stunden. Die Proben wurden gaschromatografisch mit einem Chemilumineszenzdetektor TEA 502 A analysiert.

### **Kohlenmonoxid/Kohlendioxid / Stickoxide**

Die Bestimmung erfolgte kontinuierlich mit nichtdispersiver Infrarotspektroskopie (CO, CO<sub>2</sub>) bzw. einem Chemilumineszenz-Analysator (NO, NO<sub>2</sub>). Siehe auch Anhang 1.



### 3.1.2 Probenahme als "WORST CASE"

Die Probenahme wurde als "WORST CASE" durchgeführt. die Messungen erfolgten am Ort und zum Zeitpunkt der höchsten Belastung.

Der zeitliche Ablauf des Räuchervorganges beim Heißräuchern wird in der jeweiligen Anlage individuell vom Räucherer bestimmt, so daß hier nur die allgemeinen, technologischen und zeitlichen Abläufe erläutert werden.

Gesamtzeit eines Räuchervorzyklus  $2\frac{1}{2}$  - 3h

- Holzspäne einschichten/Zünden
- Räuchergut einbringen
- Trocknen ohne Rauch            50 - 55 °C bis 0,5 h
- Trocknen mit Rauch            ca. 70 °C bis 1,0 h
- Intensivrauch                    ca. 75 °C bis 1,0 h
- Garen                                ca. 80 - 90 °C bis 0,5 h

Zur Rauchbelastung der Arbeitsbereiche kommt es insbesondere in der Anheizphase, da dann zum Teil die Türen offen stehen. In der Phase des Intensivrauches kommt es zum Rauchaustritt über die Undichtigkeiten der Türen. Die Öfen werden weiterhin geöffnet, wenn es zur Flammenbildung kommt und ein Ablöschen erfolgt. Desweiteren werden die Räucherwaren zum Teil während des Räuchervorganges umpositioniert, da im Ofen Temperatur- und Rauchgradienten vorhanden sind. Die Öfen müssen ebenfalls geöffnet werden, um Holz nachzulegen und zur Kontrolle des Garzustandes des Räuchergutes.

Je nach baulicher Gestaltung des Räucherbereiches und der Wirksamkeit raumluftechnischer Anlagen treten unterschiedliche Belastungen im Arbeitsbereich auf.

Die Messungen wurden im Bereich der Öfen in 1,6 - 1,8 m Höhe im Abstand von  $\approx$  0,3 - 0,5 m vorgenommen. Waren mehrere Öfen vorhanden, wurde die Meßanordnung umgestellt, jeweils zu dem Ofen an dem Manipulationen durch den Räucherer erfolgten (Bilder 3 und 4). Die Beurteilung der Belastung erfolgte über eine Arbeitsbereichsanalyse.

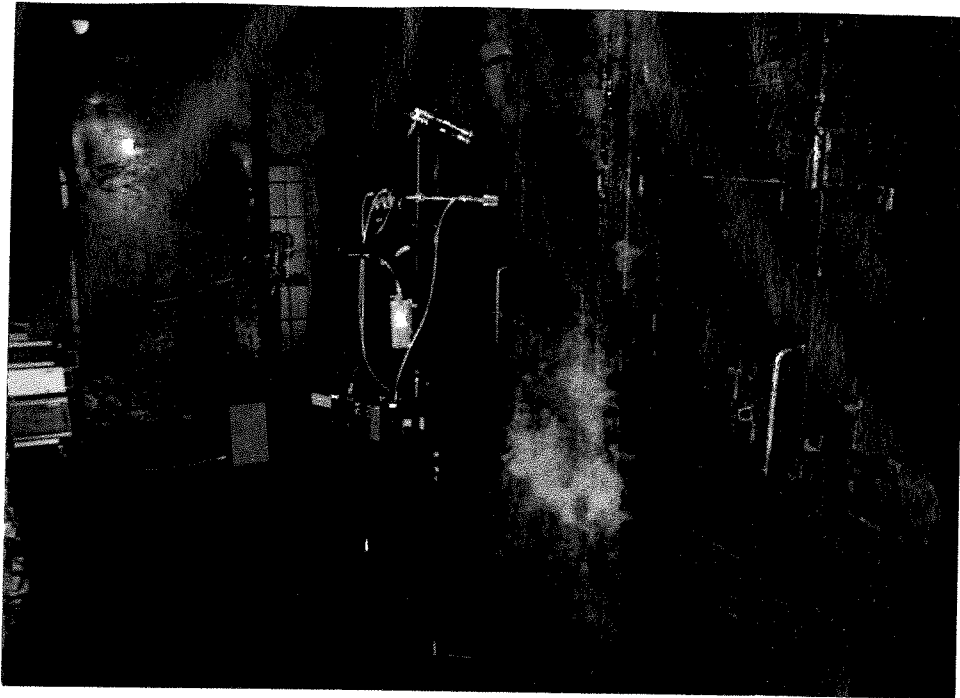


Bild 3.1

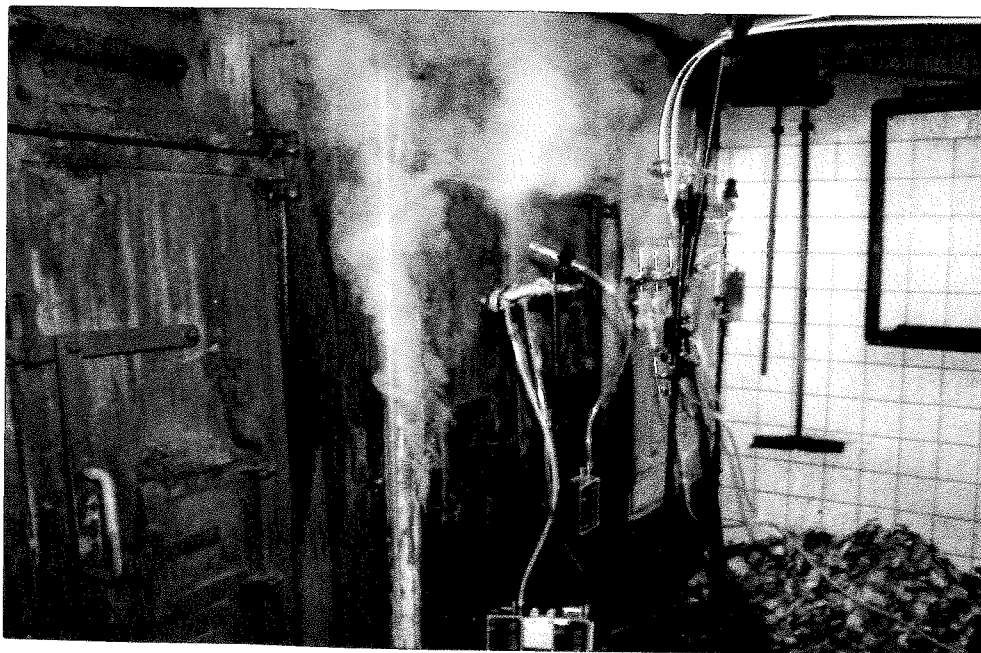


Bild 3.2

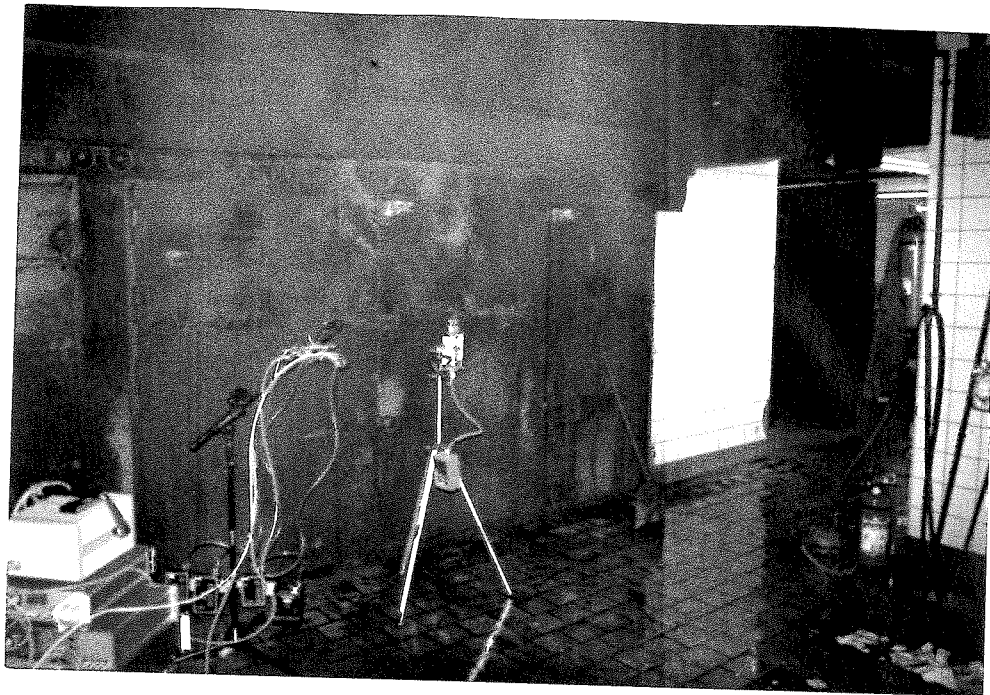


Bild 3.3

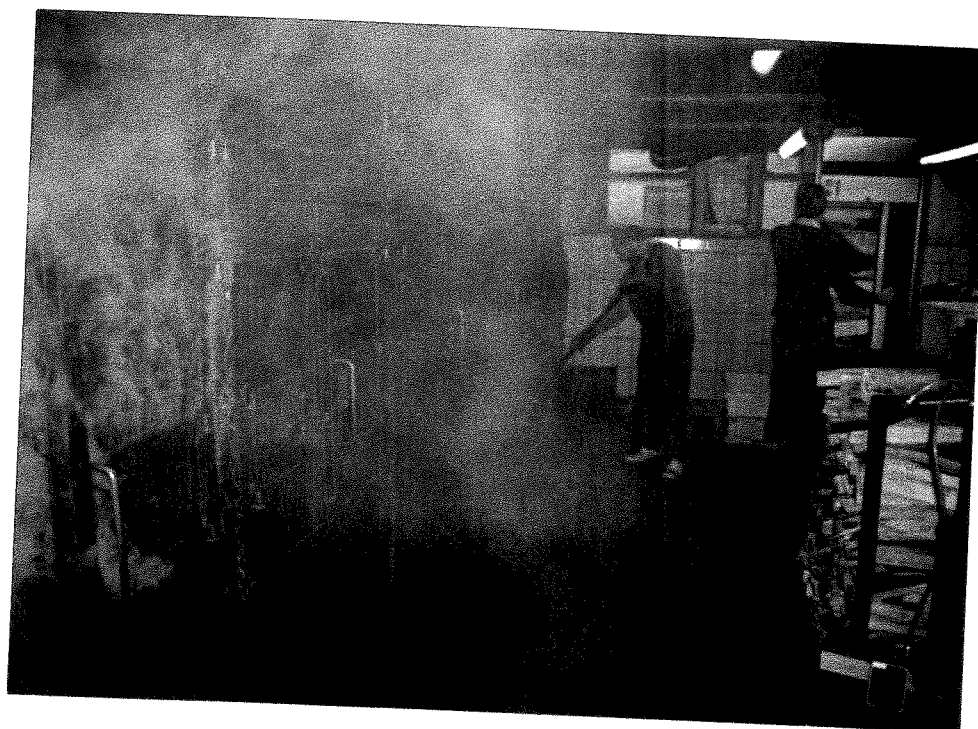


Bild 3.4

Bilder 3.1 - 3.4  
Beispiele für den Rauchaustritt aus Altonaer Öfen durch Undichtigkeiten der Ofentüren

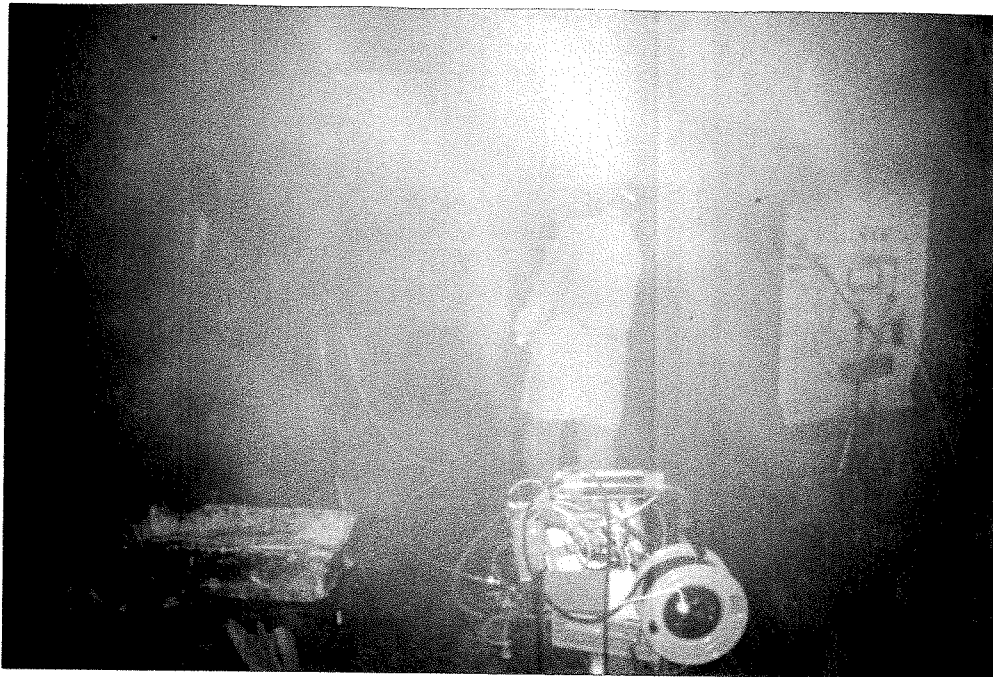


Bild 4.1

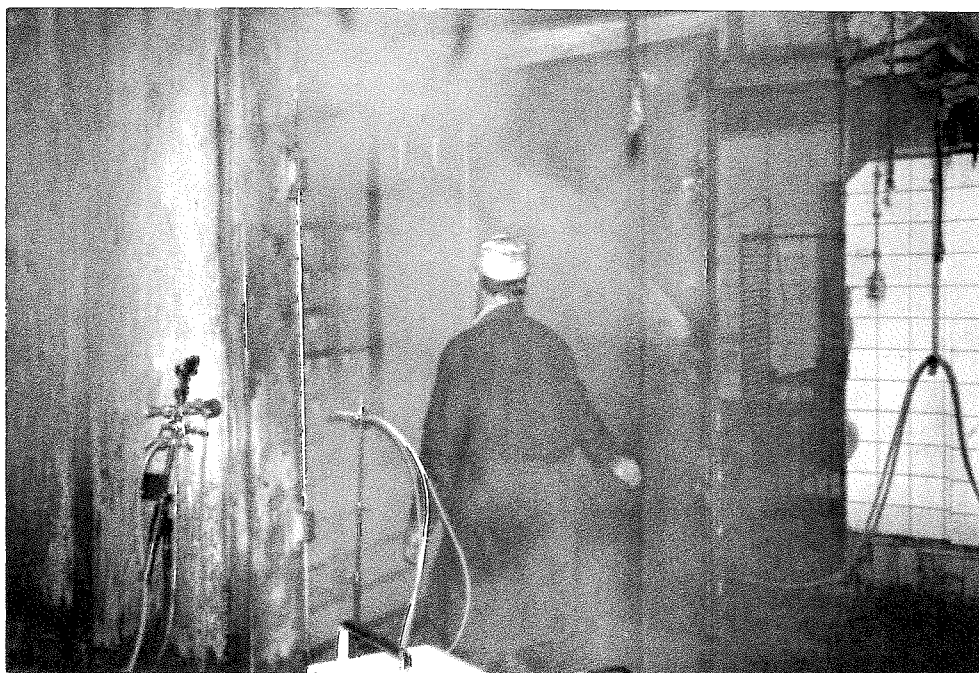


Bild 4.2





Bild 4.3

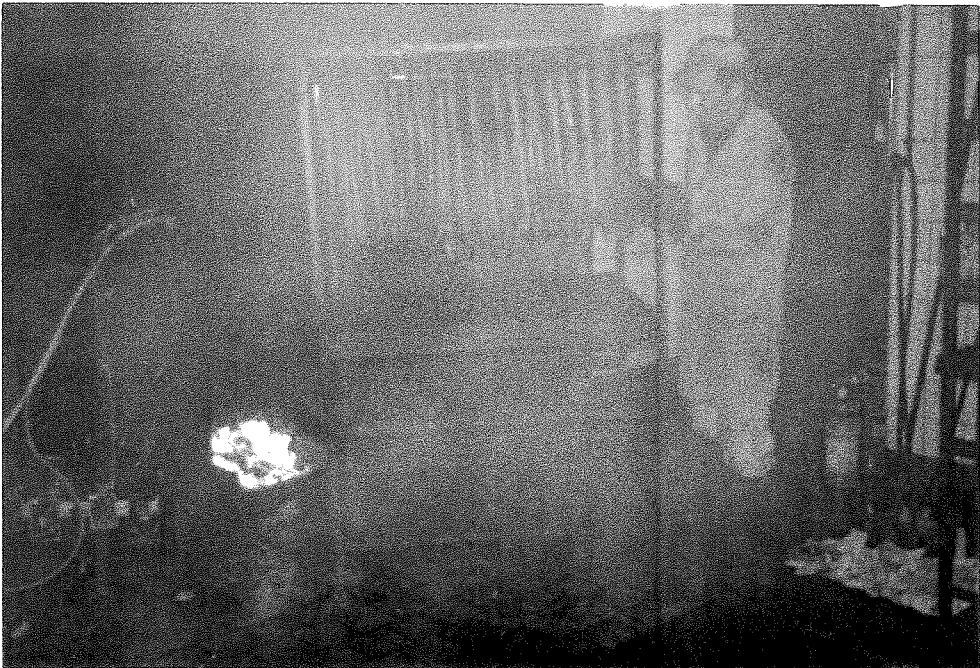


Bild 4.4



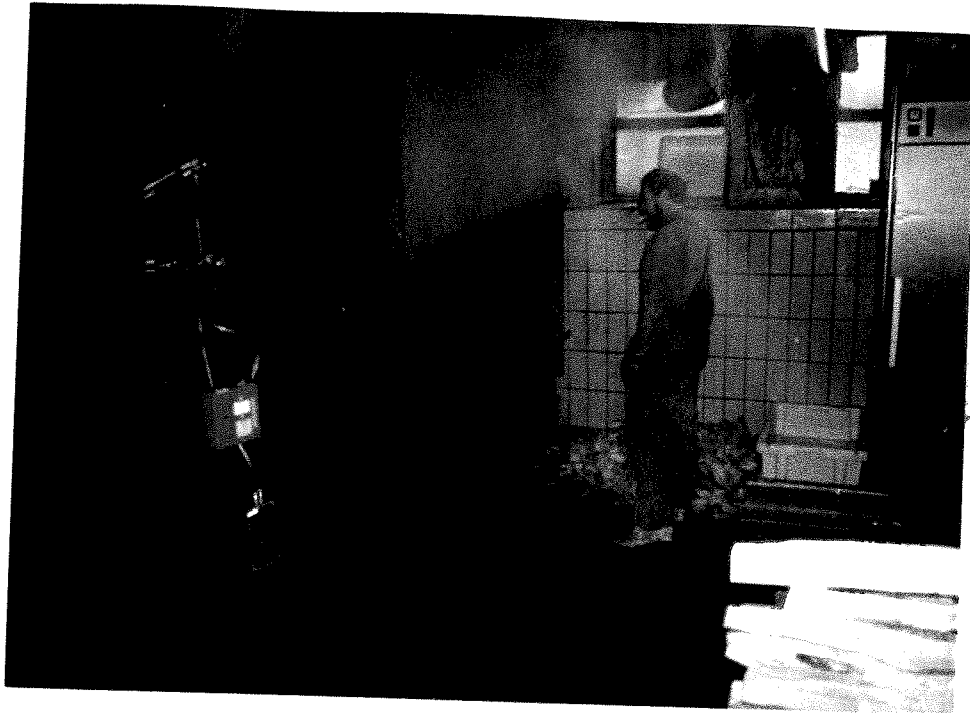


Bild 4.5



Bild 4.6



Bild 4.7

**Bilder 4.1 - 4.7**

Beispiele für den Rauchaustritt bei geöffnetem Ofen.

- Bild 4.1 Kontrolle des Räuchergutes
- Bild 4.2 Kontrolle des Räuchergutes
- Bild 4.3 Kontrolle der Flamme/Anheizen
- Bild 4.4 Wenden der Horden mit Räucherware
- Bild 4.5 Kontrolle der Rauchentwicklung
- Bild 4.6 Nachlegen von Holz
- Bild 4.7 geöffneter Ofen zu Räucherbeginn

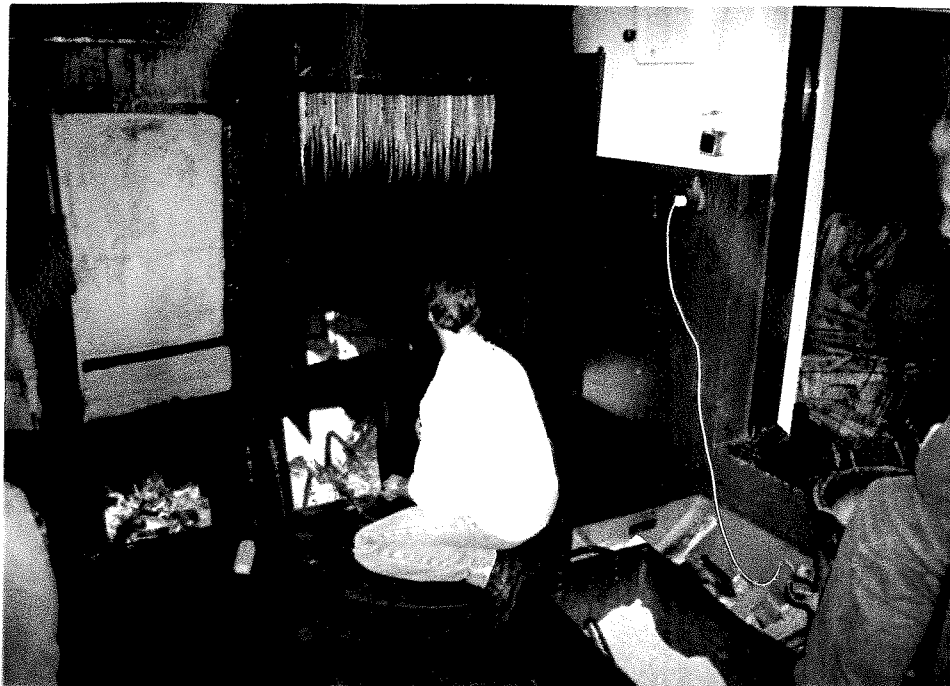


Bild 5: Gutgeführter Altonaer Ofen

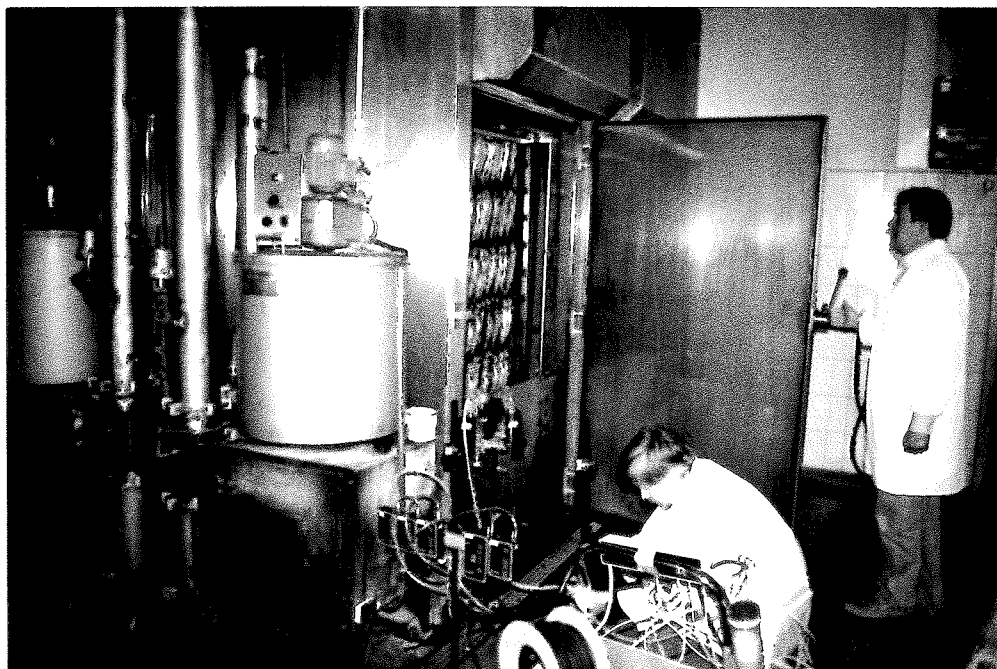


Bild 6: Automatikofen Im Vordergrund Raucherzeuger



### 3.2 Umfang des Meßprogramms

Gemessen wurde in 16 Betrieben und in 3 Betrieben erfolgten Wiederholungsmessungen.

#### Altonaer Öfen

- Heißbrauch: 12 Meßeinsätze (10 Betriebe mit 2 Wiederholungen)
- Betrieb 1: 4 Öfen, Lüftung/Rauchabführung über Auftrieb (Wiederholungsmessung)
- Betrieb 2: 4 Öfen - gemauert  
6 Öfen - Stahl  
Räucherung erfolgte nur 1 x wöchentlich  
Öfen nur teilweise genutzt  
Lüftung/Rauchabführung über Auftrieb (Lüftung/Rauchabführung getrennt)
- Betrieb 3: 7 Öfen gemauert  
Raumluft und Produktionsbereich über Rauchwaschanlage  
Deckenabzüge
- Betrieb 4: 14 Öfen (teilweise Nutzung)  
Mischbetrieb, nach Vorräuchern ( $\approx 2$  h) erfolgt das Heißräuchern in Automatiköfen ( $\approx 1,5$  bis 2h)  
vorgeräucherte Fische werden umgesetzt  
Deckenlüftung für Raumluft und Prozeßluft  
geschlossene Türen der Räucherei schränken die Wirkung ein  
(Wiederholungsmessung)
- Betrieb 5: 5 Öfen gemauert  
verschlissener Zustand  
mechanische Lüftung - Abluft an die Außenluft (geringe Wirkung)  
keine Trennung von Raumluft und Prozeßluft  
häufiges Öffnen (Neubau geplant)
- Betrieb 6: 6 Öfen gemauert, verschlissener Zustand  
(4 Öfen 2 x bestückt)  
mechanische Lüftungsanlage (geringe Wirkung, da verschlissen)  
hoher Reinigungsaufwand, daher nur bedingt genutzt
- Betrieb 7: 6 Öfen gemauert, guter Zustand  
Luft über Thermik - Auftrieb, natürliche Lüftung  
(2 Öfen während der Messung)  
Funktionsfähigkeit erfordert, genügend Frischluftzuführung über Türen
- Betrieb 8: 5 Öfen  
rekonstruierte Anlage



- Betrieb 9: 6 Öfen, guter Zustand  
Lüftung über Auftrieb  
Einbindung der Öfen in den Verkaufsraum (Traditionsanlage)
- Betrieb 10: 6 Öfen, verschlissener Zustand  
Rauchführung führt zu hohem Raucheintritt in den Arbeitsbereichen  
werden nicht täglich genutzt  
gleichzeitig Automatanlage vorhanden, die im geöffnetem Zustand  
betrieben wird (bestimmungsgemäße Verwendung)
- Betrieb 11: 4 Öfen, verschlissener Zustand  
am Meßtag wurde in 2 Öfen geräuchert  
wirksame Lüftung, Auftrieb/Thermik  
20 m hoher Schornstein

Kaltrauch:

- Betrieb 1: 12 Öfen in einem Gesamtraum  
Räucherrauch tritt in dem Gesamtraum ein und wird durch einen  
Wandlüfter abgesaugt (geringe Wirkung)  
am Meßtag wurde in 5 Öfen geräuchert  
(Wiederholungsmessung)

Automatikanlagen:

Heißrauch:

- Betrieb 1: 3 Automatiköfen (alte Bauform)  
Wiederholungsmessung bei neu installierten Öfen
- Betrieb 2: Durchlauföfen/kontinuierlich (Sprottenräucherei)
- Betrieb 3: 2 Automatiköfen  
zur Zeit der Messung 1 Ofen im Kaltrauch betrieben  
Rauchwäsche, Nachverbrennung
- Betrieb 4: 1 Automatikofen  
Rauchnachverbrennung
- Betrieb 5: Mischbetrieb mit 5 Automatiköfen (siehe Betrieb 4, Altonaer Öfen)  
Wiederholungsmessung
- Betrieb 6: Durchlauföfen (kontinuierlich)  
Vorräuchern - anschließendes Einlegen in Konservendosen
- Betrieb 7: Automatiköfen  
offene Tür zur Prozeßbeschleunigung



## 4. Auswertung der Ergebnisse in Arbeitsbereichen

### 4.1 Gesamtdarstellung

Zur Beurteilung der Belastungen wird zunächst eine tabellarische Auflistung aller gemessenen und analysierten Verbindungen vorgenommen. Hierzu wird das 90 % Perzentil berechnet.

In Tabelle 1 sind diejenigen luftfremden Stoffe zusammengestellt, die als Hauptbestandteile in Räuchereien ermittelt wurden.

#### 1. Sonstige aromatische Kohlenwasserstoffe

Neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, m,p,o-Xylol und Ethylbenzol wurden eine Reihe weiterer Stoffe nachgewiesen, die in der Tabelle als sonstige aromatische Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt wurden. Für die Bewertung wurde der Grenzwert von Toluol herangezogen.

Folgende Verbindungen wurden analysiert:

- 1-Methyl-4-(1-methylethyl)benzol
- 1-Methyl-3-propylbenzol
- Trimethylbenzol (Isomere)
- 1-Ethyl-3-methylbenzol
- 1-Ethyl-2-methylbenzol
- 1-Ethyl-4-methylbenzol
- 1-Ethyl-2,3-dimethylbenzol
- 1-Ethyl-3,5-dimethylbenzol
- 2-Ethyl-1,4-dimethylbenzol
- 1-Propylbenzol/Propenylbenzol
- Butylbenzol

In zehn Betrieben wurden die oben genannten leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.

#### 2. Sonstige Phenolderivate

Außer Phenol wurden eine Reihe substituierter Phenole nachgewiesen, die in der Tabelle als sonstige Phenolderivate zusammengefaßt wurden. Für die Bewertung wurde der Grenzwert von Phenol verwendet.



Folgende Verbindungen wurden analysiert:

- 2-Methylphenol
- 3-Methylphenol
- 4-Methylphenol
- 2,3-Dimethylphenol
- 2,4-Dimethylphenol
- 2,3,5,6-Tetramethylphenol
- 3-Ethylphenol
- 4-Ethylphenol
- 2-Methoxyphenol (Guajacol)
- 2,6-Dimethoxyphenol
- 3,4-Dimethoxyphenol
- 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenol
- 4-Ethyl-2-methoxyphenol
- 2-Methoxy-4-methylphenol
- 2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)phenol
- Benzaldehyd
- 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd (Syringaldehyd)
- 3-Methoxy-4-hydroxy-benzaldehyd (Vanillin)
- Vanillinsäure
- Ethylguajakol

Die Konzentration einiger Phenole, des 1-Hydroxypyren und aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde auch in Urinproben der Räucherer bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.2 zusammengestellt und ausgewertet.



**Tabelle 1**  
**Darstellung der Gesamtergebnisse**

Meßgröße	Meßwertbereich	90 %-Perzentil	MAK/TRK	Ü-Faktor	Anzahl der Meßwerte	Anzahl der Überschreitungen	Bemerkung
	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>				
Kohlenmonoxid	1,4 - 65,5	39,7	33	=2=	44	-	Hohe Werte im Kaltrauch
Kohlendioxid	650 - 1386	1202	9000	4	31	-	
Stickstoffmonoxid	0,002 - 0,96	0,406	30	-	36	-	
Stickstoffdioxid	0,014 - 1,024	0,611	9	=1=	35		
PAK	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>		27		
Benzo[b]fluoranthren	< NWG - 347	236	2000	4			nachgewiesene PAK werden gewertet wie B[a]P, BGN interne Festlegung
Benzo[k]fluoranthren	< NWG - 183	114	2000	4			
Benzo[a]pyren	< NWG - 481	331	2000	4			Leitsubstanz zur Beurteilung der Belastung aus CTPV
Dibenzo[a,h]anthracen	< NWG - 141	66	2000	4			
Benzo[g,h,i]perylen	< NWG - 260	188	2000	4			
Ideno[1,2,3-c,d]pyren	< NWG - 298	160	2000	4			
Summe PAK	< NWG - 1594	1148					Wertung der Belastung aus der Summe der PAK ist BGN interne Festlegung
	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>				
Aldehyde					42		
Formaldehyd	0,003 - 2,1	0,619	0,6	=1=		5	
Acetaldehyd	0 - 1,85	0,77	90	=1=			
Acrolein	0 - 1,2	0,77	0,25	=1=		13	





Meßgröße	Meßwertbereich	90 %-Perzentil	MAK/TRK	Ü-Faktor	Anzahl der Meßwerte	Anzahl der Überschreitungen	Bemerkung
	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>				
Propanal	0 - 0,54	0,08	474				interne Festlegung Arbeitsplatzempfehlung der BG-Chemie
Crotonaldehyd	0 - 0,22	0,08	1	4			
Isobutyraldehyd	0 - 0,43	0,24	64	-			interne Festlegung Butyraldehyd
Isovaleraldehyd	0 - 0,64	0,34	39	=1=			
n-Valeraldehyd	0 - 0,584	0,19	175	-			
tr-2-Hexenal	0 - 0,230	0,03	39	-			vgl. Isovaleraldehyd interne Festlegung
Capronaldehyd	0 - 0,330	0,12	39	-			vg. Isovaleraldehyd interne Festlegung
Ketone/Aceton	0,02 - 3,7	2,01	1200	4	42		
Benzol	0,0005 - 0,6	0,44	3,2	4	35		
Toluol	0,0003 - 0,8	0,65	190	4	41		
m,p,o-Xylol	0,0005 - 2,7	2,24	440	4	38		
Ethylbenzol	0,0002 - 1,2	1,02	440	=1=	37		
sonst. arom. KW	0,0005 - 3	0,15	190		18		gewertet wie Toluol BGN-interne Festlegung
Phenol	0,0023 - 0,3	0,12	19	=1=	22		
2,6-Dimethoxyphenol	0,001 - 1,54	0,3	19		30		gewertet wie Phenol BGN-interne Festlegung
3,4-Dimethoxyphenol	0,001 - 0,5		19		12		gewertet wie Phenol BGN-interne Festlegung
sonst. Phenolderivate	0,014 - 5,7	2,1	19		36		gewertet wie Phenol BGN-interne Festlegung



Meßgröße	Meßwertbereich	90 %-Perzentil	MAK/TRK	Ü-Faktor	Anzahl der Meßwerte	Anzahl der Überschreitungen	Bemerkung
	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>				BGN-interne Festlegung
Amine					19		
Methylamin	0 - 0,08	0,46	12	=1=			
Dimethylamin	0 - 0,12	0,021	4	=1=			
Ethylamin	0,004 / 0,005		18	=1=			2maliger Nachweis
Diethylamin	0 - 0,048	0,022	30	=1=			
Propylamin	0 - 0,0075		12				vgl. MAK Isopropylamin, BGN-interne Festl. 4maliger Nachweis
Butylamin	0,5		15	4			1maliger Nachweis
Pentylamin	0,0005 / 0,003		15				vgl. MAK Butylamin, interne Festl. 2maliger Nachweis
Hexylamin			15				vgl. MAK Butylamin, interne Festl. kein Nachweis
org. Säuren					5		
Ameisensäure	6,7 / 10,4		9	=1=		1	2maliger Nachweis
Essigsäure	1,1 - 23,7		25	=1=			
Propionsäure			30	=1=			kein Nachweis

## 4.2 Einzelergebnisse

Auf der Grundlage der Tabelle 1 ist eine weitere detaillierte Auswertung für folgende Räucherbestandteile neben den PAK, B[a]P notwendig:

Kohlenmonoxid  
Formaldehyd  
Acrolein

In Arbeitsbereichen, in denen Stoffgemische in der Luft am Arbeitsplatz auftreten, wird zur Bewertung der Summenindex aller gemessener Stoffe ermittelt. Dabei werden krebserregende Stoffe und alle MAK-Stoffe getrennt bewertet. Der Bewertungsindex  $I_{MAK}$  ist der Summenwert der Schadstoffindices  $I_i$  der Stoffe mit MAK-Werten. Der Einzelindex  $I_i$  ist der Quotient aus der für den einzelnen Schadstoff festgestellten Konzentration  $C_i$  und dem dazugehörigen MAK-Wert.

$$I_{MAK} = \frac{C_1}{MAK_1} + \frac{C_2}{MAK_2} \dots + \frac{C_n}{MAK_n}$$

In dieser Arbeit wurden die Schadstoffindices für Kohlenmonoxid, Formaldehyd und Acrolein als Hauptkomponenten berechnet und daraus der Summenindex ermittelt. Für krebserregende Stoffe wird ein Summenindex entsprechend dem der MAK-Stoffe gebildet. In den Räumereien finden sich vor allem die PAK's, von denen die sechs analysierten Komponenten (siehe Tabelle 1) mit dem Grenzwert für Benzo(a)pyren bewertet und als Summenindex berechnet wurden.

### 4.2.1 PAK/B[a]P

Entsprechend der TRGS 900 werden die PAK anhand des Grenzwertes für Benzo[a]pyren B[a]P beurteilt. Der für die Fischräumereien relevante TRK-Wert beträgt 0,002 mg/m<sup>3</sup> (TRGS 900, TRGS 551)

Für weitere PAK erfolgt eine Einstufung als krebserzeugend in die Kategorie 2.

### Altonaer Öfen / Heißbrauch

In der Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gaststätten gilt die interne Festlegung, daß alle nachgewiesenen PAK wie B[a]P bewertet werden.

$$I_{TRK} = \sum_{i=k}^n \frac{C_i}{TRK_i}$$

Eine Beurteilung der im Rahmen dieses Projekts ermittelten PAK im Vergleich mit Benzo[a]pyren ergibt folgenden Zusammenhang:

$$PAK = [3,23 \pm 0,47] B[a]P \quad (\text{Abbildung 3})$$



PAK und B[a]P in  $\text{ng/m}^3$ , d.h. es existiert eine lineare Abhängigkeit zwischen der Benzo(a)pyren- und der PAK-Konzentration.

Dieser Zusammenhang gilt für einen Konzentrationsbereich für PAK von 160 - 1600  $\text{ng/m}^3$ . Werden die Arbeitsbereiche über die Summenkonzentration der gemessenen PAK beurteilt, werden gegenüber einer Beurteilung nur anhand der Benzo(a)pyren-Konzentration dreifach höhere Werte herangezogen.

Die höchsten Werte (Messung 4, 5 und 12) werden bei Anlagen mit verschlissenen Öfen und schlecht gewarteten Lüftungsanlagen sowie beim Anheizen (Messung 9) erhalten.

Bei 16 Messungen an Altonaer Öfen mit Heißrauchverfahren wurden in 15 Fällen PAK nachgewiesen. Der Grenzwert wird in keinem Fall erreicht, dieses gilt auch wenn der Grenzwert für die Gesamt-PAK beurteilt wird (Abbildung 1/2).

#### Altonaer Öfen / Kaltrauch

Messungen während des Kalträucherns wurden in einem Betrieb durchgeführt.

Es liegen 3 Meßwerte vor: PAK = 175/280/545  $\text{ng/m}^3$   
B[a]P = 40/60/140  $\text{ng/m}^3$

Das Verhältnis PAK-gesamt zu B[a]P liegt bei  $\approx 4$ . Die Messungen wurden entsprechend den Arbeitsbedingungen durchgeführt, nachdem der Räucherraum belüftet war. Es wurden geringere Werte als beim Heißrauchverfahren gemessen.

#### Automatiköfen / Heiß- und Kalträucherei

Es liegen Meßwerte von 7 Anlagen vor.

Die PAK liegen im Bereich: PAK = < NWG bis 55  $\text{ng/m}^3$   
B[a]P = < NWG bis 12  $\text{ng/m}^3$

Es wurden wesentlich niedrigere Werte gemessen, als an Altonaer Öfen, wobei wir die höheren Werte in Durchlaufanlagen älterer Bauart ermittelten.

In modernen Anlagen, die bestimmungsgemäß betrieben werden, werden keine PAK nachgewiesen.

#### 4.2.2 Kohlenmonoxid CO

Kohlenmonoxid tritt in erheblichen Konzentrationen auf, es kommt zum Teil zu Überschreitungen des Grenzwertes (Abbildung 4).

Der Grenzwert (MAK-Wert) beträgt 33  $\text{mg/m}^3$  mit einem Überschreitungsfaktor =2=. Für Kohlenmonoxid existiert ein BAT-Wert.



### Altonaer Öfen / Heißrauch

Bei mehr als der Hälfte der Messungen wurden Werte  $\leq 5 \text{ mg/m}^3$  gefunden. In 40 % der Fälle liegen die Meßwerte zwischen 10 - 25  $\text{mg/m}^3$ . Überschreitungen wurden in zwei Arbeitsbereichen gefunden.

Die höheren Meßwerte treten insbesondere bei verschlissenen Anlagen und bei häufigem Öffnen der Öfen auf (Messung 19 und 20).

### Altonaer Öfen / Kaltrauch

Es liegen 3 Meßwerte vor:  $\text{CO} = 48/65/68 \text{ mg/m}^3$

Diese Werte wurden, wie bereits beschrieben, im belüfteten Zustand gemessen.

Da die Aufenthaltsdauer in der Kaltrauchanlage ca. 2 - 4 Stunden pro Schicht beträgt, kann zur Beurteilung der Exposition der Faktor 2 herangezogen werden. Auch dann ist der Schichtmittelwert, vor allem aber der Kurzzeitwert (2facher Grenzwert, 4 x 15 Minuten pro Schicht) überschritten.

In diesen Arbeitsbereichen sollte ein CO-Meßgerät installiert werden, um den Lüftungsvorgang vor dem Betreten zu überprüfen.

### Automatiköfen / Heiß- und Kaltrauch

Es liegen 11 Meßwerte an 7 Anlagen vor. Der Mittelwert beträgt für

$$\text{CO} = 5,67 \pm 1,58 \text{ mg/m}^3.$$

Bei bestimmungsgemäßem Betreiben der Anlagen und unter Berücksichtigung der Aufenthaltsdauer des Räucherers an der Anlage (ca. 2 Stunden) ist davon auszugehen, daß der Grenzwert für CO eingehalten wird.

#### 4.2.3 Formaldehyd / Acrolein

Es liegen 24 Meßwerte für die Aldehydbelastung vor. Entsprechend der Tabelle 1 sind nur Formaldehyd und Acrolein für die Aldehyde von Relevanz, so daß nur diese beurteilt werden.

Für Formaldehyd beträgt der MAK-Wert =  $0,6 \text{ mg/m}^3$  und  
für Acrolein beträgt der MAK-Wert =  $0,25 \text{ mg/m}^3$ .



### Altonaer Öfen / Heißrauch

Für beide Stoffe kommt es für ungefähr ein Drittel bzw. die Hälfte der Meßwerte zu Konzentrationen die im Bereich von  $> 0,3$  des Grenzwertes liegen (Abbildungen 5/6). Allgemein gilt die Aussage, daß bei hohen Formaldehydkonzentrationen Acrolein ebenfalls in hoher Konzentration vorliegt (Abbildung 7), d.h. bei der Belastungsbeurteilung müssen beide Stoffe herangezogen werden. Unter Berücksichtigung der Aufenthaltsdauer (ca. 6 h/ Schicht) und des Überschreitungsfaktors  $=1=$  für Aldehyde sind in einigen Fällen Kurzzeitwertüberschreitungen auch für die Einzelstoffe möglich.

### Altonaer Ofen / Kaltrauch

Es liegen 3 Meßwerte vor: Formaldehyd = 0,45/0,53/2,1 mg/m<sup>3</sup>  
Acrolein = 0,32/0,34/1,2 mg/m<sup>3</sup>

$$I_{Form} = 0,75 - 3,5$$

$$I_{Acrol} = 1,28 - 4,8$$

Es kann zu erheblichen Belastungen kommen, wenn die Räucherräume nicht ausreichend lange gelüftet werden.

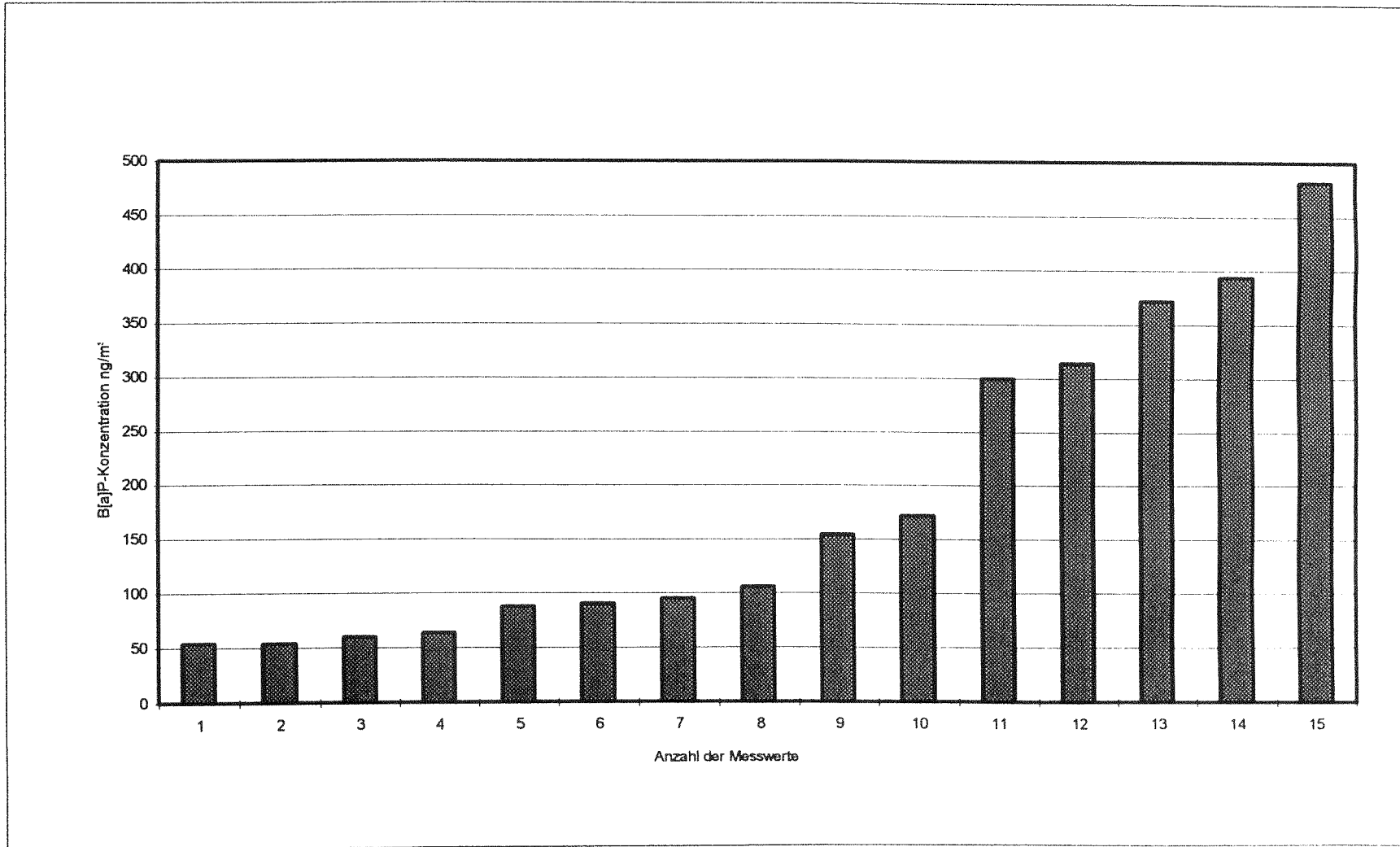


Abbildung 1: B[a]P -Konzentration (Altonaer Ofen/Heißbrauch)

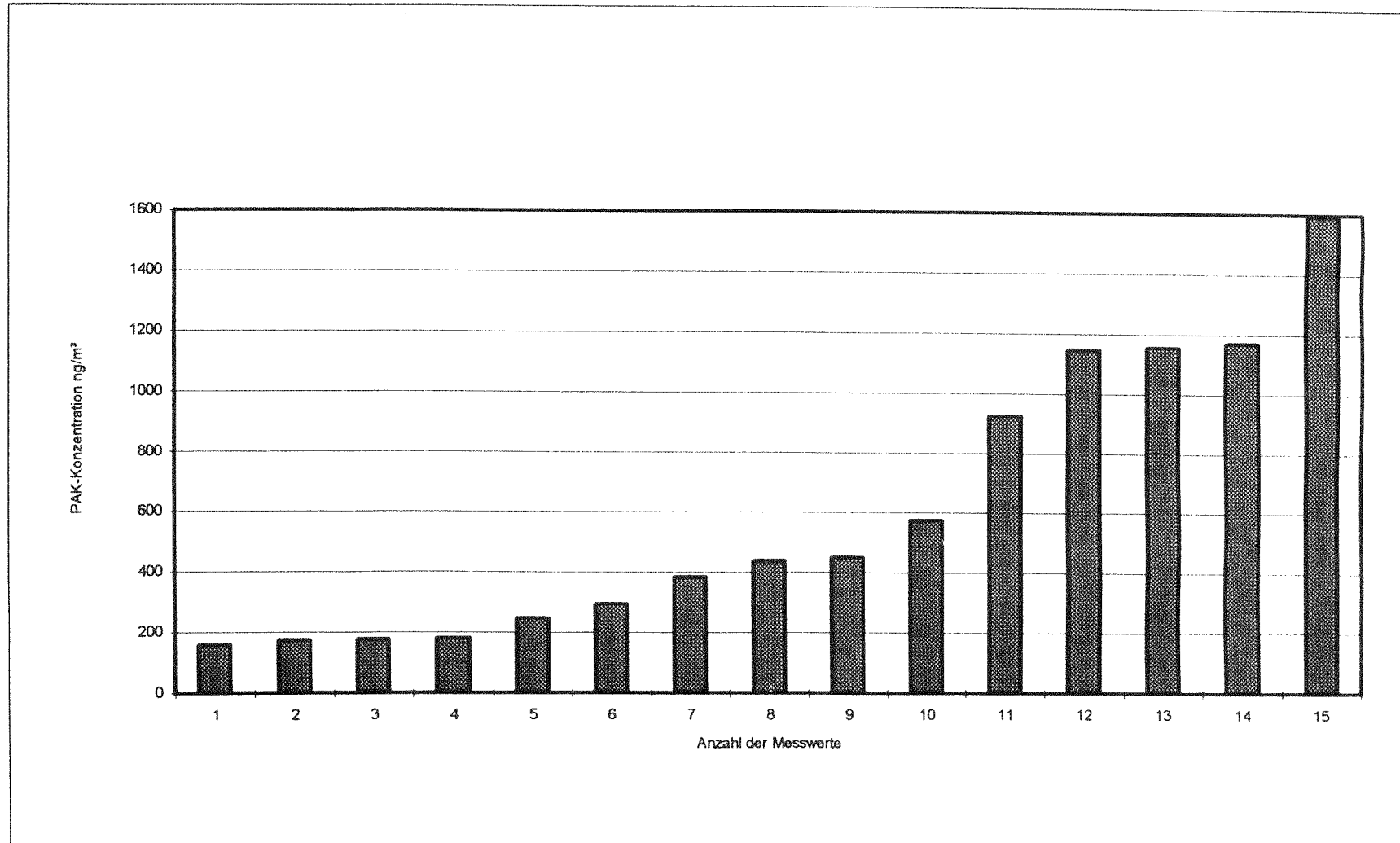


Abbildung 2: PAK-Konzentration (Altonaer Ofen/Heißrauch)



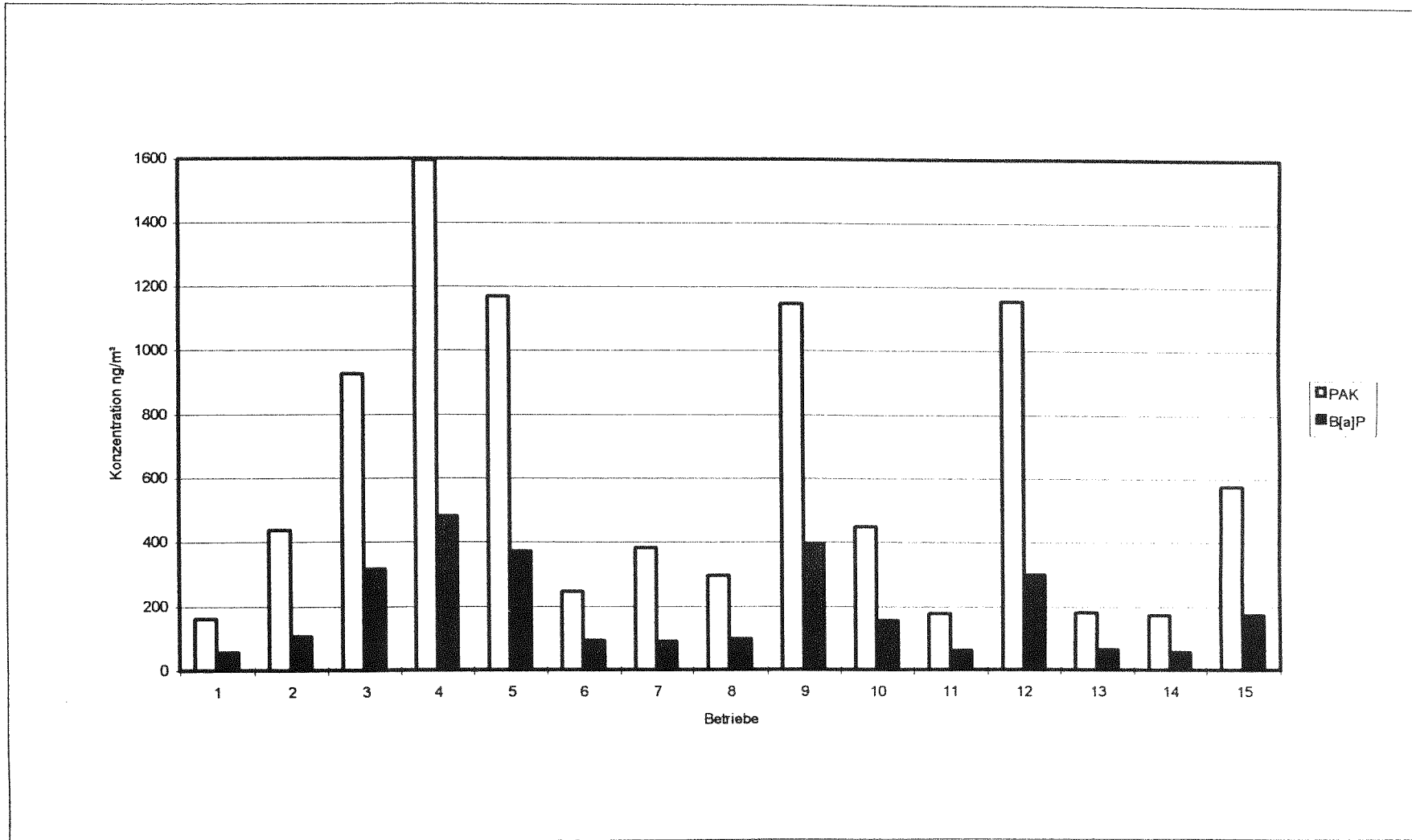


Abbildung 3: Vergleich der PAK-Konzentration und der B[a]P-Konzentration (Altonaer Ofen/Heißrauch)

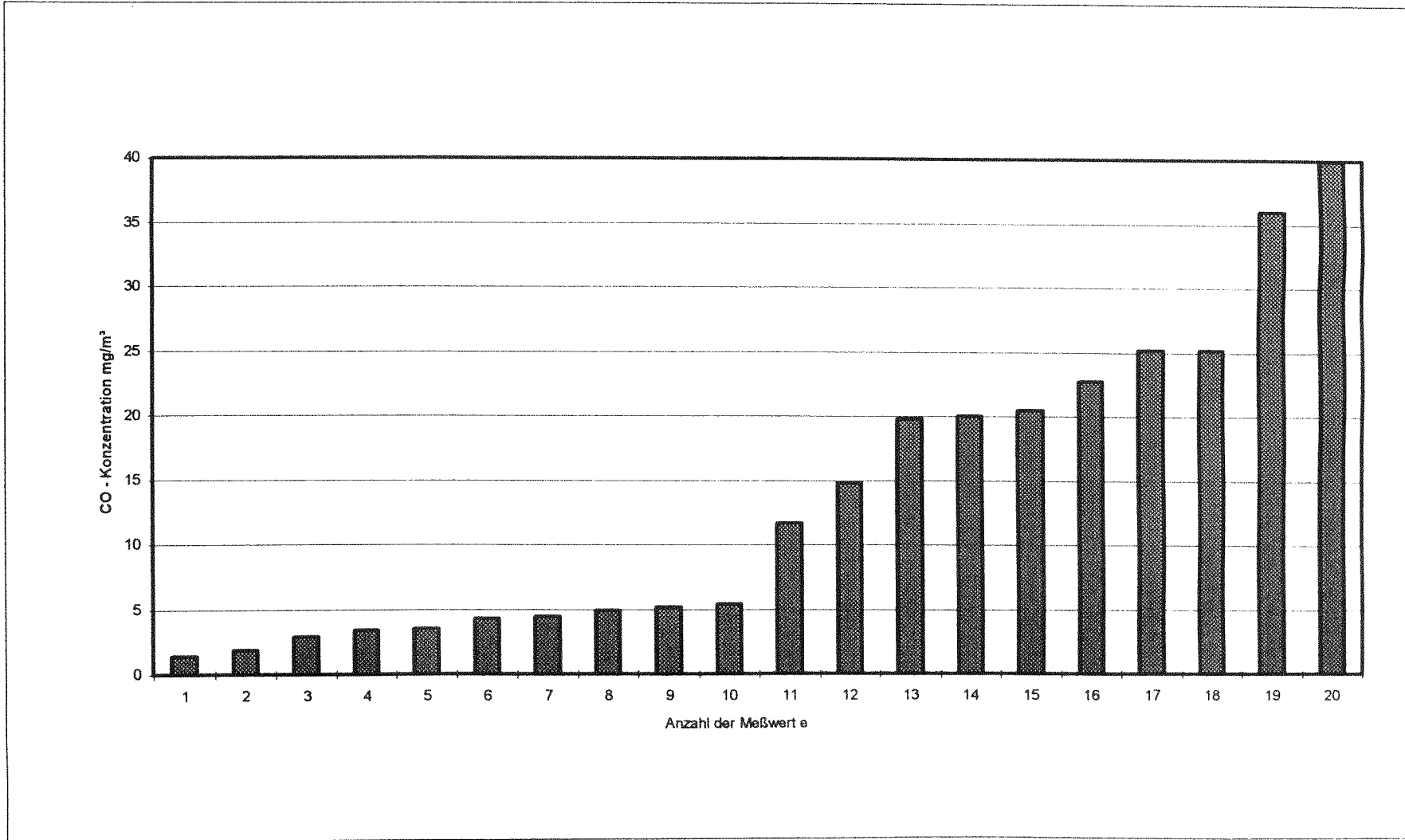


Abbildung 4: CO-Konzentration (Altonaer Ofen/HeiBrauch)

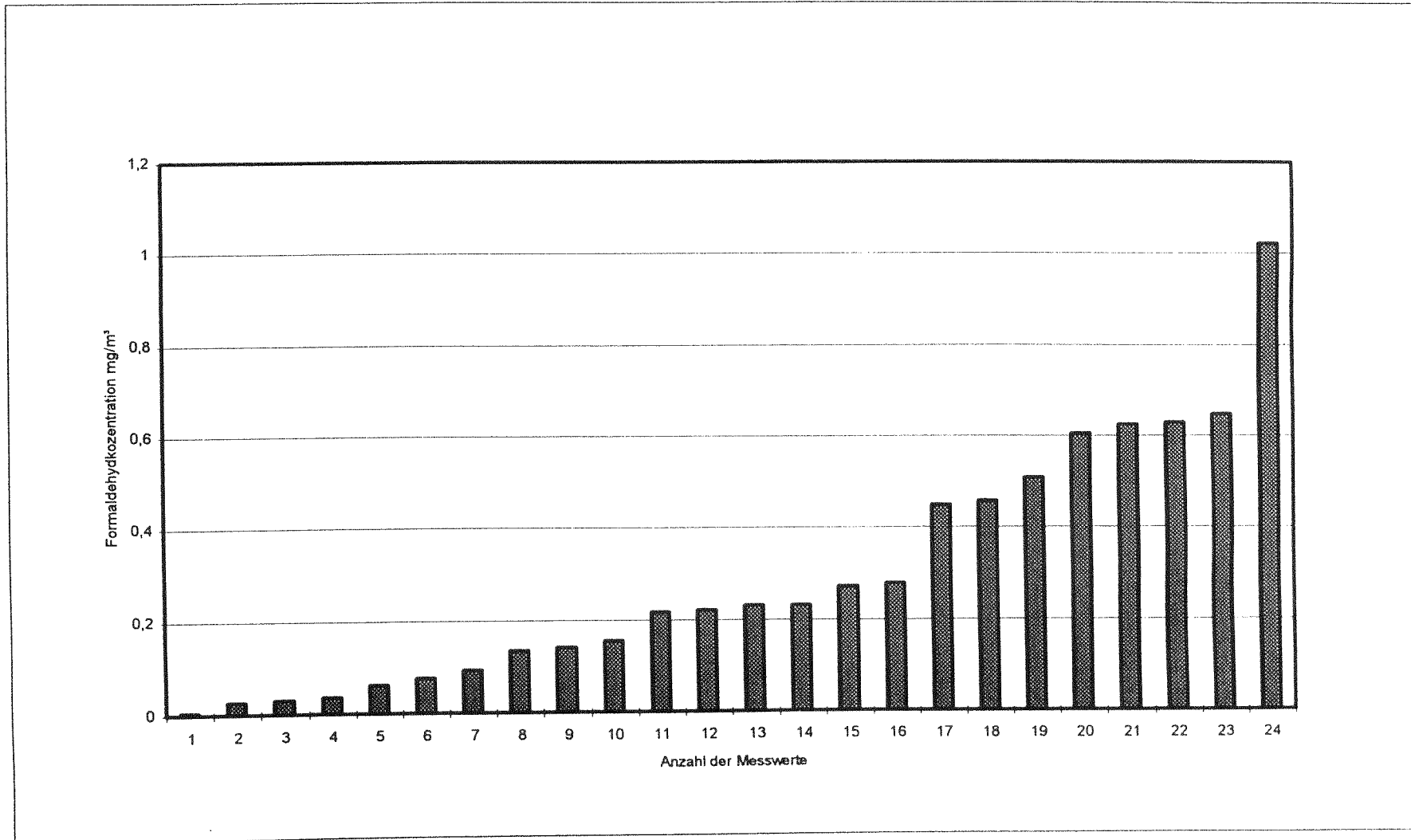


Abbildung 5: Formaldehyd-Konzentration (Altonaer Ofen)

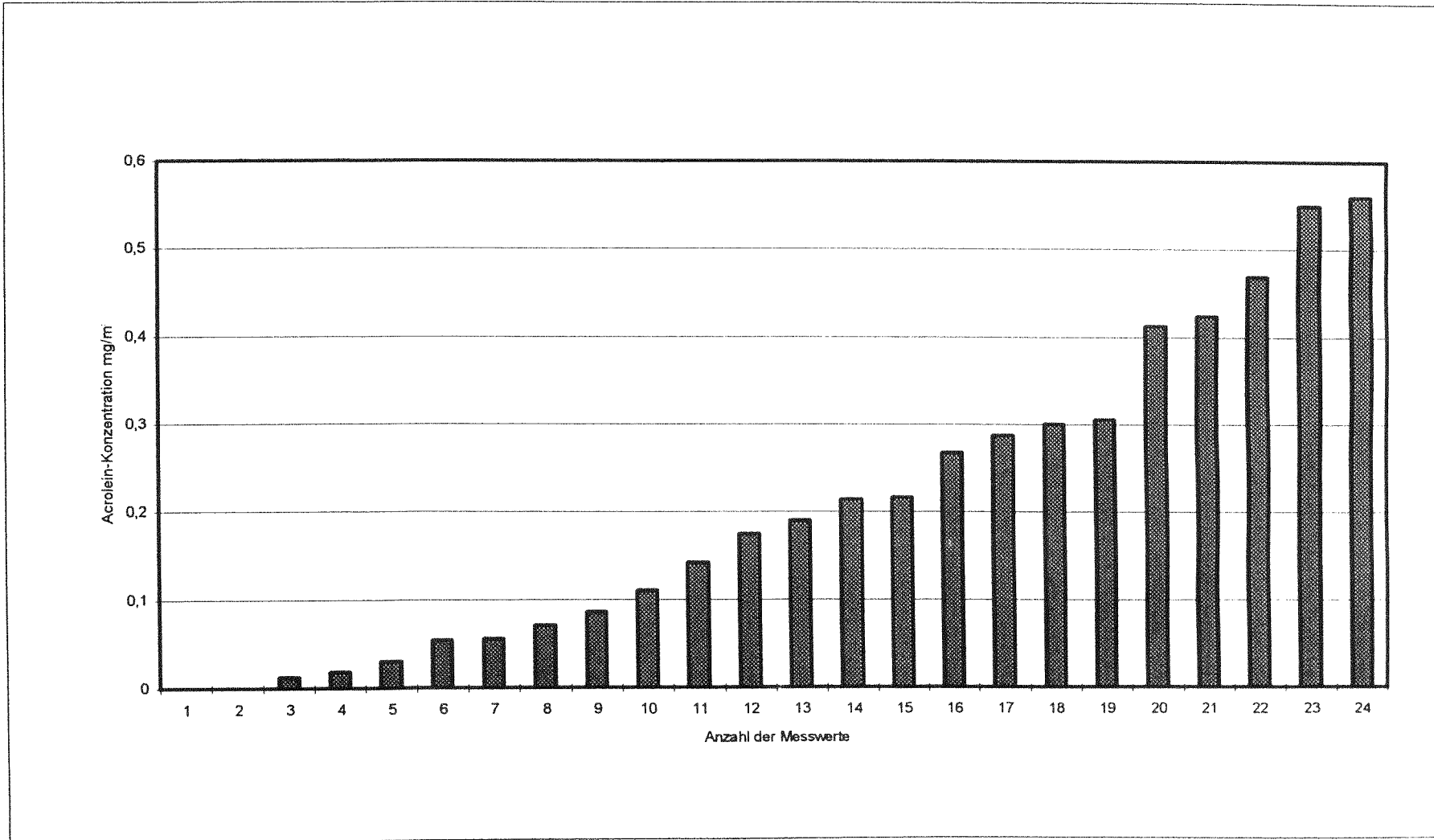


Abbildung 6: Acrolein-Konzentration (Altonaer Ofen)

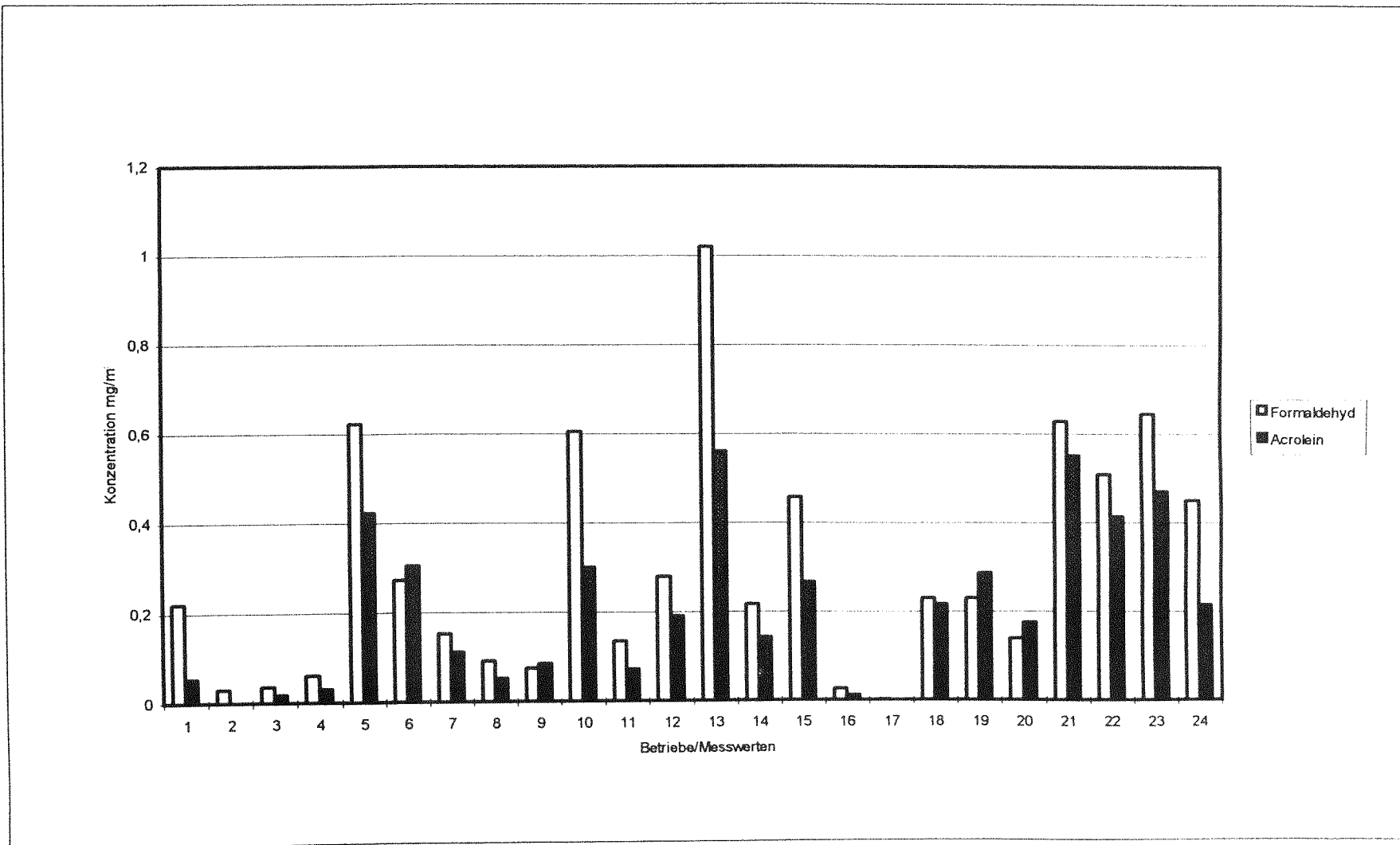


Abbildung 7: Belastung durch Aldehyde an Altonaer Ofen, Formaldehyd- und Acrolein-Konzentrationen



#### 4.2.4 Gesamtbeurteilung von CO - Formaldehyd - Acrolein

##### Altonaer Ofen / Heißrauch

In Bild 14 sind die indizierten Meßwerte für CO, Acrolein und Formaldehyd zusammengestellt.

Für 20 Meßwerte/Meßorte ist eine Wertung möglich (d.h. Probenahme zum gleichen Zeitpunkt).

Zur Gesamtbeurteilung werden die Indizes ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 zusammengestellt. Bei 10 der beurteilten Meßwerte kommt es zur Überschreitung des Summenindex, der MAK-Stoffe Kohlenmonoxid, Formaldehyd und Acrolein.

$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } \quad \Sigma I_{\text{MAK}} &= I_{\text{CO}} + I_{\text{FA}} + I_{\text{Act.}} \\ \Sigma I_{\text{TRK}} &= I_{\text{PAK}} \end{aligned}$$

Überschreitungen des Summenindex bzw. auch der Einzelkonzentrationen finden sich beim Aufheizen (Meßwerte 3, 12 und 14), bei alten Öfen (Meßwerte 4, 6, 9, 16) und beim häufigen Öffnen (Meßwerte 11, 16, 17).

1. In gut geführten Betrieben sind alle relevanten Schadstoffe in der Atemluft im Arbeitsbereich in geringer Konzentration vorhanden.
2. Es besteht keinen Zusammenhang zwischen den gemessenen Konzentrationen von CO, Acrolein und Formaldehyd. Zu begründen ist dieses mit den unterschiedlichen technologischen Schritten beim Räuchern.  
Bei einer Beurteilung von Arbeitsbereichen in Räuchereien gibt es **keine Leitkomponente**

Allgemein gilt die Aussage, daß eine Beurteilung der Belastung immer durch die Bestimmung mehrerer Stoffe erfolgen muß.

##### Altonaer Ofen / Kaltrauch

Bei der Bewertung der Belastungssituation in Kaltrauchanlagen nach der TRGS 402 (für CO, Aldehyde, PAK) ist mit erheblichen Überschreitungen von Grenzwerten zu rechnen. Für derartige Anlagen muß ein Lüftungs- und Zeitregime erarbeitet werden. Das Betreten derartiger Anlagen ist erst nach Unterschreiten von Vorgabewerten zu ermöglichen, d.h. eine meßtechnische Überwachung ist erforderlich.

##### Automatische Anlagen / Heiß- und Kaltrauch

Werden automatische Anlagen bestimmungsgemäß betrieben, ist eine Einhaltung der Grenzwerte luftfremder Stoffe gesichert.

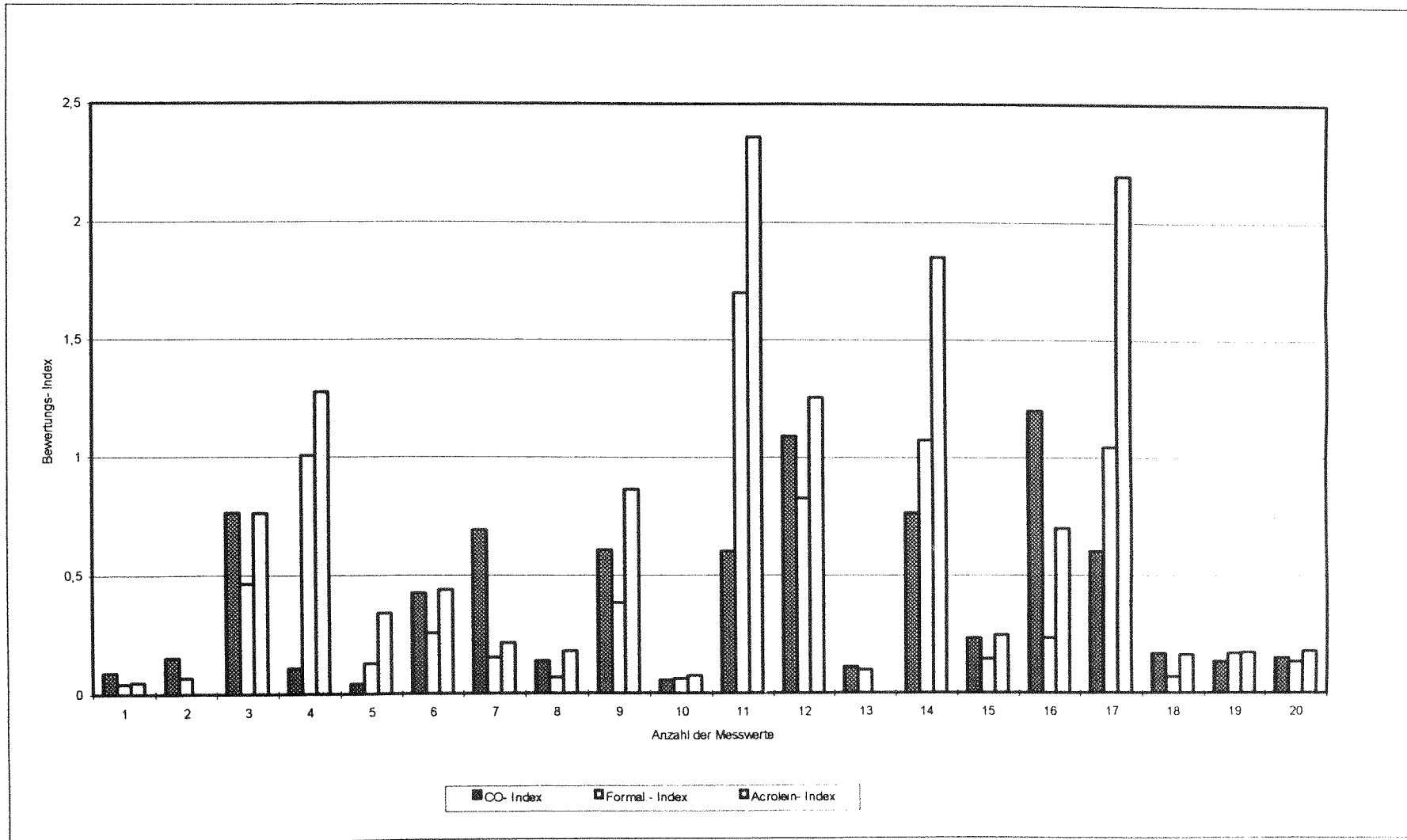


Abbildung 8: Gesamtbewertung , CO- / Formaldehyd- / Acrolein-Konzentration (Altonaer Öfen/Heißbrauch)

## 5. Möglichkeiten der Klimatisierung/Lüftung

Der Klimatisierung/Lüftung ist insbesondere in Arbeitsbereichen von Räucherein mit Altonaer Öfen erforderlich. Bei bestimmungsgemäßem Betreiben von Automatanlagen ist davon auszugehen, daß in den Arbeitsbereichen die Luftbelastung unterhalb der Grenzwerte liegt.

Das Regelwerk VDI 2595 Blatt 1/2 [13], [14], die Sicherheitsregeln ZH 1/216 [12] und die TA Luft [15] unterscheiden nicht nach der Bauart der Räucheranlagen. Insgesamt sollte man sich bei Neuinvestitionen und Ersatzinvestitionen an Automatanlagen orientieren, da sowohl die Einhaltung der Grenzwerte luftfremder Stoffe im Arbeitsbereich sichergestellt ist als auch Rauchnachverbrennung, der Abwasserbehandlung und gefahrloses Reinigen der Anlagen gewährleistet ist.

Die Messungen haben aber auch ergeben, daß bei richtiger baulicher Gestaltung und entsprechender Dimensionierung der Lüftung und Rauchabführung eine Einhaltung der Grenzwerte luftfremder Stoffe bei Altonaer Öfen gesichert werden kann. Voraussetzung ist weiterhin, daß der Ofen und die Türen in einem ordnungsgemäßen baulichen Zustand sind.

Allgemeine Grundsätze lassen sich formulieren, wobei eine Abhängigkeit von der Anzahl der Öfen und den örtlichen baulichen Bedingungen besteht.

Es müssen:

1. Eine Trennung der Rauchabführung und der Rauchlüftung erfolgen.
2. Vor dem Öffnen der Türen muß der Rauch aus den Öfen abgezogen werden, nach Möglichkeit Verriegelung, d.h. ein Öffnen ist erst nach einer zeitlichen Verzögerung möglich.
3. Möglichst seltenes Öffnen der Öfen. Dichtschließende Türen, hierzu ist ein Überdruckventil im Ofen erforderlich.
4. Beim Öffnen der Öfen muß sich im Ofen ein geringer Unterdruck gegenüber der Raumluft einstellen, um ein Zurückschlagen des Rauches in den Arbeitsraum zu verhindern.
5. Eine ausreichende Frischluftzufuhr im Arbeitsraum sowie ausreichend dimensionierte Schornsteine bzw. Abluftkanäle (hierzu [13], [14]) müssen vorhanden sein.

Insgesamt ist die ZH 1/216 Sicherheitsregeln für Räucheranlagen zur Nahrungsmittelbehandlung [12] heranzuziehen, da unter bestimmten Bedingungen explosionsfähige Konzentrationen im Räucherrauch entstehen können.





## 6. Toxikologische Bewertung

### 6.1 Beurteilung der Belastung durch Benzo[a]pyren

#### Beurteilung der Belastung durch Benzo[a]pyren, B[a]P

Durch das BIA wurde unter Mitarbeit der BGN ein BK-Report erarbeitet:

"Lungenkrebs durch Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Berufsgenossenschaftliche Hinweise zur Ermittlung der kumulativen B[a]P-Einheiten."

Dieser BK-Report [16] liegt im Entwurf von 1997 vor.

Dieser BK-Report definiert BaP-Einheiten zur Beurteilung der Belastung durch PAK am Arbeitsplatz.

In dem BK-Report wird durch die Sektion Berufskrankheiten des ärztlichen Sachverständigenbeirates beim BMA als Konvention für die Anerkennung einer Lungenkrebserkrankung bei PAK-exponierten Beschäftigten eine kumulative PAK-Dosis von

#### **100 BaP-Einheiten**

festgelegt.

Die BaP-Einheit entspricht einer arbeitstäglichen achtstündigen Einwirkung über ein Jahr von 1 µg/m<sup>3</sup> Benzo[a]pyren bei 240 Arbeitstagen (Schichten).

	1 BaP-Einheit	1 µg/m <sup>3</sup> Benzo[a]pyren * 1 Jahr
	10 BaP-Einheiten	10 µg/m <sup>3</sup> Benzo[a]pyren * 1 Jahr
oder	10 BaP-Einheiten	1 µg/m <sup>3</sup> Benzo[a]pyren * 10 Jahre
	100 BaP-Einheiten	10 µg/m <sup>3</sup> Benzo[a]pyren * 10 Jahre
oder	100 BaP-Einheiten	20 µg/m <sup>3</sup> Benzo[a]pyren * 5 Jahre

Basis für die retrospektive Berechnung der Arbeitszeit für einen Beurteilungszeitraum sind:

1 Jahr = 12 Monate

1 Jahr = 12 Monate = 240 Arbeitstage (Schichte) = 1920 Arbeitsstunden

$$\text{BaP-Einheit} = \sum K_i J_i$$

Beispiel:

Beschäftigter 20 Jahre als Räucherer tätig

Belastung durch B[a]P 1h/Schicht = 0,4 µg/m<sup>3</sup>

7h/Schicht = 0,1 µg/m<sup>3</sup>

i = 2

K<sub>1</sub> = 0,4 µg/m<sup>3</sup>

K<sub>2</sub> = 0,1 µg/m<sup>3</sup>

J<sub>1</sub> = J<sub>2</sub> = 20 Jahre

BaP-Einheiten = 2,8

Wird auch die durch die BGN praktizierte Verfahrensweise der Berücksichtigung aller analytisch bestimmten PAK zur Berechnung der BaP-Einheiten herangezogen und darüber hinaus der in den Untersuchungen ermittelte Maximalwert von  $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Schichtwert angenommen und ein Berufsleben von 50 Jahren, ergibt sich

$$\text{BaP-Einheiten} = 80$$

Es zeigt sich, daß die Möglichkeit einer Lungenkrebserkrankung sehr unwahrscheinlich ist.

## 6.2 Biologisches Monitoring

Zur Abschätzung inhalativer Schadstoffexpositionen und deren Folgen wurden neben einer umfassenden Anamnese-Erhebung und einer kompletten Lungenfunktionsanalytik (inkl. Resistance-Bestimmung und Ermittlung der bronchialen Hyperreagibilität) auch serologische Untersuchungen und Bestimmungen im Probanden-Urin vorgenommen.

Als Leitsubstanz für die vielfältigen potentiell krebserzeugenden Stoffe im Räucherraum (mehr als 50) wurde die Bestimmung des Benzo(a)pyrens herangezogen.

Als Metabolit des Benzo(a)pyrens läßt sich das 1-Hydroxypyren im Urin nachweisen. Aus der Höhe und dem Verlauf dieser 1-Hydroxypyren-Spiegel im Urin sollte geklärt werden, ob dieser Parameter für eine Expositionsüberwachung geeignet ist.

Bereits 1992 hat F. J. Jongeneelen aus den Niederlanden [23] das 1-Hydroxypyren als biologischen Expositionsindikator für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) vorgeschlagen.

Jongeneelen hat im Rahmen einer umfangreichen Studie an Kokereiarbeitern auf empirischem Wege einen mathematischen Zusammenhang zwischen Daten der Luftproben und Daten des Biomonitorings herstellen können. Im Rahmen seiner Studie kam er zu dem Schluß, daß eine 1-Hydroxypyren-Konzentration im Urin von  $2,3 \mu\text{mol}/\text{mol}$  Kreatinin bei Kokereiarbeitern (nach dreitägiger beruflicher Exposition) mit dem Luftgrenzwert für flüchtige Steinkohlenteer-inhaltsstoffe gleichzusetzen sei. Das relative Risiko bei beruflich Exponierten für Lungenkrebs würde unter Zugrundelegung oben genannter Ausführungen dem Faktor 1,3 bei einer beruflichen Exposition in Höhe des empfohlenen biologischen Grenzwertes von  $2,3 \mu\text{mol}/\text{mol}$  Kreatinin entsprechen.

Jongeneelen gab als typische Werte für Asphaltarbeiter  $0,4 - 8,5 \mu\text{mol}/\text{mol}$  Kreatinin, für Arbeiter in der Steinkohlenteerdestillation  $1,2 - 13 \mu\text{mol}/\text{mol}$  Kreatinin und für nichtbelastete Kontrollpersonen  $0,01 - 1,4 \mu\text{mol}/\text{mol}$  Kreatinin an.

Die im Rahmen der BGN-Studie untersuchten Fischeisraucherer wiesen 1-Hydroxypyren-Konzentrationen im Harn zwischen weniger als  $0,25 \mu\text{g}/\text{l}$  und  $5,1 \mu\text{g}/\text{l}$  auf. Die Mehrzahl dieser Meßwerte lag unterhalb eines Meßwertes von  $1,7 \mu\text{g}/\text{l}$ .

Wegen des nicht unerheblichen Einflusses der Ernährung und des Rauchverhaltens wurden auch diese Parameter mit erfragt. Die Raucher schienen tendentiell höhere 1-Hydroxypyren-Werte im Urin aufzuweisen als Nichtraucher, wobei sich dieser Zusammenhang jedoch nicht mit der nötigen statistischen Sicherheit verifizieren ließ. Offensichtlich gibt es neben dem Rauchen noch eine Reihe anderer bedeutsamer Einflußfaktoren auf die 1-Hydroxypyren-Konzentration im Urin (z.B. Ernährungsgewohnheiten).

Die Meßwerte am Schichtende lagen bei etwa der Hälfte der untersuchten Probanden um ca. 50 % oberhalb des Wertes zu Schichtbeginn. Die andere Hälfte der Probanden wies einen gegensätzlichen Verlauf auf, d.h. daß die Meßwerte am Ende der Schicht um 30 - 50 % unterhalb des Meßwertes zu Schichtbeginn lagen.

Diese widersprüchlichen Angaben lassen sich noch nicht ausreichend interpretieren. Als momentane Normgrenzen für das 1-Hydroxypyren werden derzeit für Raucher 6 µg/l Harn und für Nichtraucher 3 µg/l Harn angesehen.

Unter Zugrundelegung dieser Werte muß davon ausgegangen werden, daß nach jetziger Erkenntnis die zulässigen Bereiche für eine Exposition gegenüber cancerogenen Rauchinhaltsstoffen eingehalten werden.

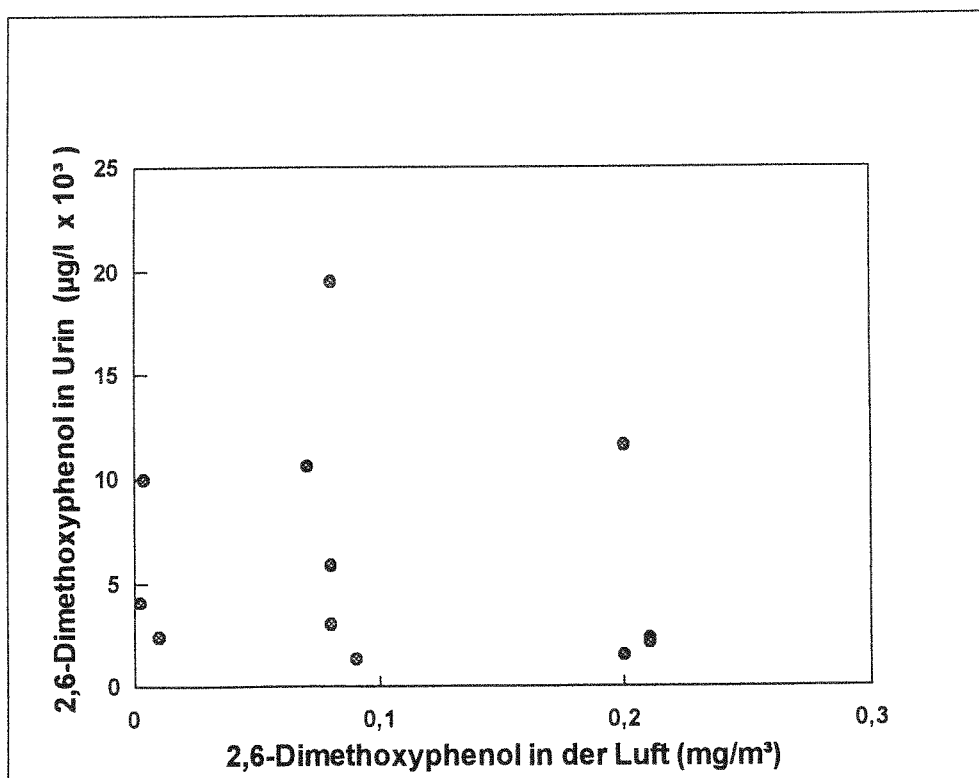


Abbildung 9: Dimethoxyphenolbelastung im Urin



Neben 1-Hydroxypyren wurden einige der in der Luft nachgewiesenen Phenolderivate auch im Urin vor und nach der Schicht bestimmt.

Neben Phenol waren dies: 2,3 und 4-Methylphenol, 2-Methoxyphenol, 2,6-Dimethoxyphenol, und Chlorphenole. Außer Chlorphenolen konnten alle übrigen Stoffe im Urin nachgewiesen werden.

Die ermittelten Konzentrationen entsprachen der üblichen Hintergrundbelastung. Eine Veränderung während der Schicht konnte nur bei dem auch im Räucherrauch häufig nachgewiesenen 2,6-Dimethoxyphenol festgestellt werden. Diese Verbindung reichert sich scheinbar während der Schicht im Urin der Räucherer an.

Es wurde versucht, eine Korrelation zwischen der Differenz der Konzentration des 2,6-Dimethoxyphenol im Urin vor und nach der Schicht und der Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz aufzustellen.

Wie die Abbildung 9 zeigt, ist eine Korrelation nicht herleitbar. Das ist bedingt durch die unterschiedlich hohen Ausgangswerte im Urin der einzelnen untersuchten Räucherer und die damit auftretenden erheblichen Schwankungen der Differenzwerte.

Die Auswertung der Anamnesedaten und der Lungenfunktionskurven ergab erwartungsgemäß tendenziell schlechtere Lungenfunktionswerte bei langjährigen Rauchern; die Befunde bei Rauchern sowohl als auch Nichtrauchern unterschieden sich nicht von vergleichbaren Gruppen der Normalbevölkerung.

Auf der Basis der vorliegenden Daten läßt sich für die Fischräucherer kein erhöhtes Risiko für obstruktive Atemwegserkrankungen und/oder eine bronchiale Hyperreagibilität erkennen.



### 6.3 Arbeitsmedizinische Vorsorge

Insofern anamnestisch auf eine obstruktive Atemwegserkrankung zu schließen ist, sollte eine arbeitsmedizinische Untersuchung auf der Basis des Grundsatzes G 23 vorgenommen werden. Die detaillierten Untersuchungsschritte sollen hier nicht weiter ausgeführt werden, da sie in den einschlägigen Schriften allgemein zugänglich sind.

Die umfangreich vom Zentrallabor der BGN durchgeführten Arbeitsplatzmessungen ergaben Überschreitungen der zulässigen Grenzwerte für mehrere Schadstoffe. Aus diesen Grenzwertüberschreitungen resultiert auch die Notwendigkeit der Durchführung verschiedener arbeitsmedizinischer Vorsorgeuntersuchungen:

Wegen der vorhandenen Konzentration an diversen krebserzeugenden Luftinhaltsstoffen ist primär der BG-Grundsatz 40 (Krebserzeugende Gefahrstoffe - Allgemein) zu berücksichtigen. Da sowohl die Röntgenaufnahmen als auch die üblichen Labormethoden erst relativ spät Hinweise geben, ist besonderes Augenmerk auf eine subtile Anamnese und körperliche Untersuchung zu achten.

Aufgrund der Tatsache, daß das Räuchergut auch häufig mit ungeschützten Händen berührt wird und ein Teil der vorgefundenen Kanzerogene percutan resorbiert werden können, ist ebenfalls ein Grundsatz G 4 (Arbeitsstoffe, die Hautkrebs oder zu Hautkrebs neigende Hautveränderungen hervorrufen) zu berücksichtigen. Die Nachuntersuchungsfristen sollten möglichst nicht länger als 24 Monate auseinander liegen. Lediglich bei sehr geringen Expositionen kann - wie im G 4 empfohlen - die Nachuntersuchungsfrist auf 36 Monate ausgedehnt werden.

Als weiterer Gefahrstoff wurde in nicht unerheblichen Mengen Benzol gefunden, so daß bei entsprechender inhalativer Belastung auch der Grundsatz G 8 berücksichtigt werden muß. Gleiches gilt ebenfalls für die Benzolhomologen Toluol und Xylol, welche nach dem Grundsatz G 29 zu behandeln sind. Die Untersuchungsumfänge sind bei beiden Grundsätzen sehr ähnlich, wobei die - allerdings nur fakultativ empfohlene - Phenolbestimmung im Urin als quantitatives Expositionsmaß nach Möglichkeit mit vorgenommen werden sollte.

Wegen der in einzelnen Arbeitsbereichen gefundenen Kohlenmonoxidkonzentrationen müssen in Einzelfällen auch Untersuchungen nach dem Grundsatz G 7 (Kohlenmonoxid) veranlaßt werden. Da über chronische Kohlenmonoxidwirkungen - insbesondere in Bereichen um und knapp unterhalb des Grenzwertes - relativ wenig gesicherte Kenntnisse vorliegen, sollte auch hier die Anamnese besonders subtil vorgenommen und dokumentiert werden. Schwerpunktmäßig sollte hinsichtlich der chronischen Auswirkungen auf eventuelle zentralnervöse, neurovegetative sowie ataktische Störungen geachtet werden. Bei Auffälligkeiten sollte frühzeitig eine neurologische Konsultation veranlaßt werden.

## 7. Zusammenfassung

Von Relevanz für die gesundheitliche Belastung in den Arbeitsbereichen von Räuchereien sind:

- Kohlenmonoxid
- Formaldehyd
- Acrolein
- organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure).

Wenn es in einer Räucherei zu erhöhten Belastungen kommt, dann treten diese in der Gesamtheit der luftgetragenen Schadstoffe auf. Im Rahmen der im Forschungsprojekt F-01-9501 durchgeführten Messungen kam es nur bei Acrolein, Formaldehyd, Ameisensäure zu Überschreitungen des Konzentrationswertes. Bei Kohlenmonoxid kann es zu zeitlich begrenzten Überschreitungen des MAK-Wertes kommen.

Überschreitungen des Summenindexes für Aldehyde sind in 5 Betrieben aufgetreten.

Belastungen des Räucherers sind als Kurzzeitwerte zu beurteilen. Erhöhte Konzentrationen von Schadstoffen im Atembereich treten speziell während der Arbeitsphase und der Kontrolle von Fisch/Flamme auf, da hierzu der Ofen geöffnet wird und Rauch in den Arbeitsräumen eintritt.

Zur Beurteilung der Belastungssituation in einer Räucherei ist die Messung

der Aldehyde, von Kohlenmonoxid, der organischen Säuren

notwendig.

Für die analytische Bewertung und die Ermittlung des Bewertungsindex nach TRGS 403, ergibt sich nur die Notwendigkeit der exakten analytischen Bestimmungen von

Formaldehyd, Acrolein, Ameisensäure, Essigsäure und Kohlenmonoxid.

$$\text{Es gilt: } \quad = \quad \sum_{i=1}^n \quad = \quad \sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{MAK_i}$$

Eine Erfassung nur eines der genannten Verbindungen ist für die Beurteilung wegen der komplexen Zusammensetzung des Räucherrauches nicht ausreichend. Zur Beurteilung der Belastungssituationen ist eine Arbeitsplatzanalyse notwendig, um zu den Zeitpunkten der höchsten Belastung zu messen. (Aufheizen, Öffnen zum Holznachlegen, Kontrolle, Umhängen des Räuchergutes)

Die Proben sollen im Abstand von 0,3 - 0,5 m vom Ofen in einer Höhe von  $\approx$  1,5 - 1,6 m gezogen werden. (Bedingt durch die Haltung des Räucherers beim Kontrollieren)



Die Meßausstattung muß bestehen aus:

1. CO - Analysator            kontinuierliche Messung zur Erfassung der Spitzen
2. Organische Säuren        Silicagel-Röhrchen (Typ B, Dräger)  
Probenahmepumpe 0,5 l, Probenahmezeit 1h
3. Aldehyde (Formaldehyd, Acrolein)  
3 Impinger mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin in Acetonitril  
Probenahmepumpe 4 l/min, Probenahmezeit 0,20 min.  
3 Meßanordnungen, um verschiedene Betriebszustände zu erfassen

## 8. Danksagung

Herrn Dr. Lewalter von der Firma Bayer AG danken wir für die Untersuchungen von Körperflüssigkeiten und die wissenschaftliche Beratung.

### Literatur

- [1] TRGS 551  
Pyrolyseprodukte aus organischem Material
- [2] Gefahrstoffverordnung vom 26.10.1993 (BGBl I S. 1782)
- [3] Harbrecht, J.-P.; Röhm, A.; Reuhl, B.  
Arbeitsbedingungen in der landseitigen Fischverarbeitung - Räucherei  
Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz  
FB 653, Band III, Dortmund 1992
- [4] Baltes, W.  
Lebensmittelchemie (Seite 309)  
Springer, 1983
- [5] Tòth, L.  
Chemie der Räucherung  
DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Verlag Chemie, Weinheim 1983
- [6] Grau, R.  
Fleisch und Fleischwaren  
Paul Parey, 1969 (Seite 161 - 166)



- 
- [7] Heiss, R.  
Lebensmitteltechnologie  
Springer, 1991 (Seite 573/74)
- [8] Ludorff, W.; Meyer, V.  
Fische und Fischerzeugnisse  
Paul Parey, 1973
- [9] Krämer, H.  
Industrielle Fischverarbeitung  
VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1967
- [10] Belitz, H.-D.; Grosch, W.  
Lehrbuch der Lebensmittelchemie  
Springer, 1992
- [11] Schapitz, E.  
Fleisch- und Fischwaren  
Das Räuchern unter besonderer Berücksichtigung des Immissionsschutzes  
Fleischwirtschaft 72 (3), Seite 228 - 232, 1992
- [12] Sicherheitsregeln für Räucheranlagen zur Nahrungsmittelbehandlung  
Carl Heymanns Verlag KG
- [13] VDI-Richtlinie VDI 2595/Blatt 2  
Emissionsminderung, Fischräucherein  
VDI/Dezember 1991
- [14] VDI-Richtlinie VDI 2595/Blatt 1  
Emissionsminderung, Fischräucherein  
VDI/Dezember 1986
- [15] Schorling, M.; Schiegl, W.-E.  
TA Luft  
eco med Verlagsgesellschaft KG & CO
- [16] Lungenkrebs durch Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und  
Berufsgenossenschaftliche Hinweise zur Ermittlung der kumulativen  
B[a]P-Einheiten BIA/BK - Report, Entwurf 10/97, unveröffentlicht
- [17] Jakubke, H.-D.; Jeschkeit, W.  
Fachlexikon abc Chemie  
Verlag Harri Deutsch  
Thun und Frankfurt/Main 1987





- [18] Forschungsergebnisse FSA 1/93
- [19] Nordholm, Lars u.a.  
Polycyclic aromatic hydrocarbons in smokehouses  
Scand. J. Work Environ Health 12 (1986) 614-618
- [20] Hansen A.M. u.a.  
Polycyclic aromatic hydrocarbons in air samples of meat smokehouses  
The science of the total Environment 126 (1993) 17-26
- [21] Schober, B.  
Rauchkomponenten und ihre Wirkungen  
Fisch- und Fischwaren  
Lebensmittelindustrie 26 (1979) Heft 6
- [22] Schuh, C.  
Entwicklung eines Meßverfahrens zur Bestimmung von kurzkettigen aliphatischen  
Aldehyden in Küchendämpfen. Promotionsarbeit 1992, Universität Kaiserslautern
- [23] Jongeneelen, F. J. et al  
International Archives of Occupational and Environmental Health 63 (1992) Seite  
511-516

Sonstige verwendete Literatur:

BGN- Meßberichte (unveröffentlicht)

1. Bericht-Nr.: 62/S vom 20.08.1992
2. Bericht-Nr.: 10P/1992 vom 01.02.1993
3. Bericht-Nr.: 11P/1992 vom 04.02.1993
4. Bericht-Nr.: 1P/1994 vom 03.01.1994
5. Bericht-Nr.: 2P/1994 vom 06.01.1994
6. Bericht-Nr.: 4P/1994 vom 16.02.1994
7. Bericht-Nr.: 6P/1994 vom 25.03.1994
8. Bericht-Nr.: 10P/1994 vom 24.06.1994
9. Bericht-Nr.: 11P/1994 vom 06.07.1994



- 
10. Bericht-Nr.: 12P/1994 vom 06.07.1994
  11. Bericht-Nr.: 1P/1995 vom 06.01.1995
  12. Bericht-Nr.: 2P/1995 vom 09.01.1995
  13. Bericht-Nr.: 3P/1995 vom 01.02.1995
  14. Bericht-Nr.: 4P/1995 vom 25.01.1995
  15. Bericht-Nr.: 5P/1995 vom 25.01.1995
  16. Bericht-Nr.: 7P/1995 vom 28.03.1995
  17. Bericht-Nr.: 9P/1995 vom 28.03.1995
  18. Bericht-Nr.: 10P/1995 vom 30.05.1995
  19. Bericht-Nr.: 14P/1995 vom 15.06.1995
  20. Bericht-Nr.: 14P/1996 vom 25.10.1996

## Anlage 1



### Zusammenstellung der nachgewiesenen luftgetragenen Schadstoffe

<u>Kohlenmonoxid</u>	CO
Grenzwert	33 mg/m <sup>3</sup> MAK
Überschreitungsfaktor	4
Werte im biologischen Material	CO-Hb 5 %
Farb- und geruchloses Gas	

Kohlenmonoxid ist ein starkes Gift.

Durch Komplexbildung mit dem Hämoglobin wird der Sauerstofftransport im Körper gestört. Während des Räuchervorganges soll Kohlenmonoxid dem Fleisch die frische, rötliche Farbe geben [1].

Probenahme/Analyse: kontinuierlich  
Nichtdispersive Infrarotspektroskopie  
BINOS 1001, mit Meßgaskühler und Datenspeicherung

<u>Kohlendioxid</u>	CO <sub>2</sub>
Grenzwert	9000 mg/m <sup>3</sup> MAK
Überschreitungsfaktor	4

Farbloses Gas von leicht säuerlichem Geruch und Geschmack.

Kohlendioxid kann die Atmung nicht unterhalten und ruft daher, längere Zeit in höheren Konzentrationen eingeatmet, den Tod durch ersticken hervor.  
CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre 0,03 % (300 mg/m<sup>3</sup>)

Probenahme/Analyse: kontinuierlich  
Nichtdispersive Infrarotspektroskopie  
BINOS 1001, mit Meßgaskühler und Datenspeicherung

<u>Stickstoffmonoxid</u>	NO
Grenzwert	30 mg/m <sup>3</sup> MAK
Überschreitungsfaktor	ohne
Farbloses Gas (siehe Stickstoffdioxid)	

Probenahme/Analyse: kontinuierlich  
Chemilumineszenzanalysator  
CLD 700 mit Datenspeicherung

<u>Stickstoffdioxid</u>	NO <sub>2</sub>	
Grenzwert	9 mg/m <sup>3</sup>	MAK
Rotbraunes Gas		

Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid sind starke Lungengifte. Nach Einatmung treten Reizerscheinungen der Augen-, Nasen- und Rachenschleimhäute auf; darüber hinaus Schwindel und Kopfschmerz, hohe Konzentrationen bewirken Lungenödeme.

Probenahme/Analyse: kontinuierlich  
Chemilumineszenzanalysator

#### Polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAK, PAH)

##### Benzo[a]pyren B[a]P

Grenzwert	0,002mg/m <sup>3</sup>	TRK
Überschreitungsfaktor	4	

##### Weitere nachgewiesene PAK im Arbeitsbereich

(Fluoranthen)  
Benzo[b]fluoranthen  
Benzo[k]fluoranthen  
Benzo[a]pyren  
Dibenzo[a,h]anthracen  
Benzo[g,h,i]perylen  
Indeno[1,2,3c,d]pyren

Es existiert nur ein Grenzwert für B[a]P; in der Beurteilung der Belastung der Beschäftigten gilt die BGN-interne Festlegung, daß alle nachgewiesenen PAK mit dem Grenzwert von 0,002 mg/m<sup>3</sup> belegt werden und ein Summenindex bestimmt wird.

*Benzo[a]pyren ist als Ausgangsgröße für das Meßprogramm der BGN in den Fisch-Räuchereien zu werten.*

PAK üben auf die Raucharomatisierung keinen Einfluß aus [4]. Unabhängig von der Art des erhitzten Materials entstehen bei definierten Temperaturen überraschend ähnliche Profile; PAK-Profile scheinen somit vorwiegend temperaturabhängig zu sein. In der Atmosphäre werden PAK- Profile durch Oxidation einiger instabiler PAK verändert [5].

Außer zu B[a]P sind wenige Untersuchungen über die krebserzeugende Wirkung umweltrelevanter PAK in den Atmungsorganen von Versuchstieren durchgeführt worden. Als Ergebnis zeigt sich jedoch eindeutig, daß nicht nur B[a]P Tumore in den Atmungsorganen erzeugt.

Probenahme/Analyse: 2x2 h; 3,5 l/min  
PAS-G-Filter(bindemittelfrei)  
(oder 4x1 h; 3,5 l/min; BGN-intern)  
Lösung/Eluat  
HPLC/FID

#### Aldehyde

Formaldehyde (Methanal)

H-CHO

Grenzwert

0,6 mg/m<sup>3</sup> MAK

Überschreitungsfaktor

=1=

Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas.

Formaldehyd findet Verwendung als Desinfektions- und Konservierungsmittel.

Formaldehyd ist ein starker Reizstoff für Nasen- und Rachenschleimhäute sowie für die äußere Haut. Beim Einatmen konzentrierter Dämpfe kann es zur Ekzembildung, zum Erbrechen und zum Lungenödem kommen.

Wässrige Lösungen von Formaldehyd sind ebenfalls sehr giftig; sie können zu Nekrosen in den oberen Verdauungsorganen und zu Nierenschäden, Atemnot und Herzbeklemmung führen. Die karzinogene Wirkung des Formaldehyds wird diskutiert [1].

Der Räucherrauch ist besonders reich an Formaldehyd und Acetaldehyd.

Formaldehyd, ein Konservierungsstoff, wurde auch in geräucherten Fleischwaren gefunden.

Er wird für die Härtung der Naturdärme und die Bildung der sekundären Haut verantwortlich gemacht; Restgehalte sind wegen des unangenehmen, stechenden Geruches und der Giftigkeit unerwünscht. Carbonyle sind wegen ihrer Beteiligung an der Bildung der Rauchfarbe die wichtigste Gruppe der Aliphate [4].

<u>Acetaldehyd (Ethanal)</u>	$\text{CH}_3\text{-CHO}$	
Grenzwert	90mg/m <sup>3</sup>	MAK
Überschreitungsfaktor	=1=	

Acetaldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit.

In hoher Konzentration reizt Acetaldehyd die Schleimhäute der Atemwege und wirkt auf das Zentralnervensystem narkotisierend [1].

Additiver Effekt zur Wirkung von Benzo[a]pyren.

<u>Acrolein (Prop-2-enal)</u>	$\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$	
Grenzwert	0,25 mg/m <sup>3</sup>	MAK
Überschreitungsfaktor	=1=	

Acrolein ist eine farblose, leicht bewegliche, stark tränenreizende Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Acrolein ist ein starkes Gift; es reizt die Schleimhäute der Atemwege und Augen außerordentlich stark und kann Bronchitis und Bronchopneumonie verursachen [1].

Acrolein ist ein Metabolit Cyclophosamid, welches unter bestimmten Bedingungen teratogen wirken kann [5].

<u>Propanal (Propionaldehyd)</u>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	
Grenzwert	474 mg/m <sup>3</sup>	MAK
Überschreitungsfaktor	ohne	

Propanal ist eine erstickend riechende Flüssigkeit [1].

<u>Crotonaldehyd (But-2-enal)</u>	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$	
Grenzwert	1 mg/m <sup>3</sup>	MAK
Überschreitungsfaktor	4	

Crotonaldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit.

Isobutyraldehyd (2-Methyl-propanal)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$

Grenzwert 64 mg/m<sup>3</sup>  
Überschreitungsfaktor ohne

Isobutyraldehyd ist eine farblose Flüssigkeit mit stechendem, durchdringendem Geruch.

Isovaleraldehyd (3-Methyl-butanal)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CHO}$

Grenzwert 39 mg/m<sup>3</sup>  
Überschreitungsfaktor ohne

Isovaleraldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem, unangenehmem, hustenreizendem Geruch.

n-Valeraldehyd (Pentanal)  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CHO}$

Grenzwert 39 mg/m<sup>3</sup>  
Überschreitungsfaktor ohne

Valeraldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit.

trans-2-Hexenal  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH-CHO}$

Grenzwert 39 mg/m<sup>3</sup>  
Überschreitungsfaktor ohne

trans-2-Hexenal ist ein flüchtiger Abwehrstoff von Pflanzen, der die Pflanzen gegen den Befall von Mikroorganismen schützt [1].

Capronaldehyd (Hexanal)  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CHO}$

Grenzwert 39 mg/m<sup>3</sup>  
Überschreitungsfaktor ohne

Capronaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit; in der Natur in freier Form Bestandteil einiger ätherischer Öle.

Ketone/Aceton (Propanon)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

Grenzwert 1200 mg/m<sup>3</sup>  
Überschreitungsfaktor 4

Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Lösungs- und Extraktionsmittel für Harze und Fette.

Aceton ist vergleichsweise gering toxisch [5]. Im Bereich der Geruchsschwelle 100 ml/m<sup>3</sup> (240 mg/m<sup>3</sup>) treten keine Reizungen der Schleimhäute auf. Körperliche Arbeit verstärkt die Aceton-Aufnahme.

Probenahme/Analyse (Aldehyde/Keton): 3 Impinger mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin  
in Acetonitril  
PAS- Pumpe 4 l/min 20 min  
oder  
sep-pak-Kartusche, 1 l/min 20 min  
HPLC/UV

### Aromaten

Benzol (Benzen)  $\text{C}_6\text{H}_6$

Grenzwert 3,2 mg/m<sup>3</sup> TRK  
Überschreitungsfaktor 4

Benzol ist eine farblose, brennbare, charakteristisch riechende Flüssigkeit. Benzol ist stark toxisch. Besonders toxisch sind die Dämpfe, auch in geringen Konzentrationen.

Kurzzeitiges Einatmen führt zu Kopfschmerz, Mattigkeit, Schwindel, Übelkeit und Schlafbedürfnis. Die ständige Aufnahme kleiner Mengen Benzols führt zu chronischen Vergiftungen und Schädigungen von Leber, Nieren und Knochenmark, einschließlich der Verminderung der roten Blutkörperchen. Vergiftungssymptome treten oft erst nach Wochen und Monaten auf, äußern sich unter anderem in Zahnfleisch-, Schleimhaut- und punktförmigen Hautblutungen.

Benzol ist ein resorptives Gift und wird durch die Haut aufgenommen. Durch den Genuß von Alkohol wird die Giftwirkung erhöht [6].

Toluol (Methylbenzen)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$

Grenzwert 190 mg/m<sup>3</sup> MAK  
Überschreitungsfaktor 4

Toluol ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit mit typisch aromatischem Geruch [1]. Toluol ist ein ubiquitärer Bestandteil der Atmosphäre und Hydrosphäre.



Bei akuter systematischer Einwirkung von Toluol über die Lunge kommt es zu zentralervösen Störungen, wie Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit, Taumeln, Koordinationsstörungen u.ä. (Appetitverlust, Brechreiz, Müdigkeit, Nervosität, Schlaflosigkeit, depressorische Wirkung auf das ZNS [3]).

<u>Ethylbenzol</u> (Ethylbenzen)	$C_6H_5-CH_2-CH_3$	MAK
Grenzwert	440 mg/m <sup>3</sup>	
Überschreitungs faktor	=1=	

Ethylbenzol ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit, Verwendung als Lösungsmittel.

Akute Reizwirkung dieses Stoffes auf Schleimhäute und das ZNS, im Sinne von Irritation der Augen, der Nasenschleimhaut, des Respirationstraktes sowie Müdigkeit, Kopfschmerz, Schwindel [3].

#### 1,3,5-Trimethylbenzol

Grenzwert	kein Grenzwert festgelegt
BGN-interne Festlegung	GW Toluol

Siehe [3]

#### Xylole (alle Isomere)

Grenzwert	440 mg/m <sup>3</sup>	MAK
Überschreitungs faktor	4	

m-Xylol(1,3-Dimethylbenzol)  
o-Xylol(1,2-Dimethylbenzol)  
p-Xylol(1,4-Dimethylbenzol)

Brennbare , farblose Flüssigkeit mit typisch aromatischem Geruch.

p-Xylol stärker toxisch als die o-, m- Verbindungen.

Dämpfe sind toxisch, wirken ähnlich wie die Dämpfe von Benzol [5].

<u>Phenol</u> (Hydroxybenzol)	$C_6H_5-OH$	
Grenzwert	19 mg/m <sup>3</sup>	MAK
Überschreitungsfaktor	=1=	
Werte im biologischen Material BAT-Wert	300 mg/l	

Phenol kristallisiert in farblosen Nadeln, die zum Zerfließen neigen; die wässrige Lösung heißt Carbonsäure.

Phenol ist ein starkes Protoplasmagift, wirkt auf die Haut stark ätzend, ohne Schmerzempfindung, da es gleichzeitig anästhisierend wirkt.

Akute Vergiftungen führen zu Delirien, Atemlähmungen, und Herzstillstand; chronische Vergiftungen besonders zu Nierenschädigungen...; ähnliche Wirkungen zeigen andere Phenole. In stark verdünnter Lösung weist Phenol antiseptische und desinfizierende Wirkung auf [16].

Besondere Bedeutung bei der Aromatisierung und Konservierung durch Räucherrauch wird den Phenolen zugesprochen. Mehrere Phenole sollen aber auch cocarcinogene und carcinogene Wirkung besitzen [4].

Probenahme/Analyse: PAS-Pumpe, 0,33 l/min  
Silicagel (Dräger, Typ B)  
GC/MS

### Amine

	Grenzwert	Überschreitungsfaktor
Methylamin	12 mg/m <sup>3</sup>	=1=
Dimethylamin	4 mg/m <sup>3</sup>	=1=
Ethylamin	18 mg/m <sup>3</sup>	=1=
Dimethylamin	30 mg/m <sup>3</sup>	=1=
Propylamin	12 mg/m <sup>3</sup>	
Butylamin	15 mg/m <sup>3</sup>	
Pentylamin	15 mg/m <sup>3</sup>	
Hexylamin	15 mg/m <sup>3</sup>	

Methylamin: Methylaminderivate des Ammoniaks.

Methylamine sind brennbare, ammoniakartig riechende Flüssigkeiten.

Methylamine üben auf die Haut und die Schleimhäute eine starke Ätzwirkung aus.

Die Einwirkung höherer Konzentrationen auf die Augenschleimhäute kann vorübergehende oder dauernde Erblindung bewirken. Die Inhalation größerer Mengen kann bis zum Lungenödem führen.

Dimethylamine brennbare, ammoniakartig riechende Gase.  
(Zwischenprodukt für Insektizide).

Ethylamine brennbare, ammoniakartig riechende Gase.

Die beiden ersten Vertreter der homologen Reihe sind ammoniakähnlich riechende, bei Raumtemperatur gasförmige, brennbare Verbindungen. Die folgenden aliphatischen Amine sind flüssige Verbindungen mit fischähnlichem Geruch.

Die höhermolekularen Amine sind feste, geruchlose Stoffe [16].

### Organische Säuren [16]

	Grenzwert	Überschreitungsfaktor
Ameisensäure	9 mg/m <sup>3</sup>	=1=
Essigsäure	25 mg/m <sup>3</sup>	=1=
Propionsäure	30 mg/m <sup>3</sup>	=1=

#### Ameisensäure, Methansäure      H - COOH

Farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit. Wirkt stark ätzend und ruft Reizungen der Haut und Schleimhäute hervor, bei Kontakt mit konzentrierter Ameisensäure können sehr schmerzhaft und schwer heilende Wunden entstehen (löslich in Wasser, Alkohol, Ether, Aceton, Benzen). Die Dämpfe der Ameisensäure können in der Luft entzündet werden und bilden mit Luft im Bereich von etwa 14-33 Vol % explosive Gemische.

#### Essigsäure, Ethansäure                      CH<sub>3</sub> - COOH

Farblose, brennbare, hygroscopische Flüssigkeit mit stechendem Geruch. In Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Essigsäure - Luftgemisch mit 4 bis 17 Vol % sind explosiv.

#### Propionsäure                                      CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - COOH

Propionsäure ist eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit.

Sie ist in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Propionsäure wirkt hemmend auf das Wachstum von Schimmelpilzen.

Probenahme/Analyse:                              Silicagel-Röhrchen 0,5 l/min  
HPLC      UV

## Anlage 2

### Sonstige im Räucherbereich qualitativ nachgewiesene Verbindungen

#### Silicagel-Matrix

Furancarboxaldehyde, Furane, Pyrazin, Benzofuran, Piperidinol, 2-Furanmethanol, 5-Methylfurancarboxaldehyd, 3-Methylpyrrolidin, Resorcin, tertiär-Butylhydroxyanisol, Benzothiazol, Decanal, 3-Dimethylisooxazol, 2,5-Dihydro-2,2,4-trimethylfuran, 4-Ethyl-4H-1,2,4-Triazol, 2,4-Dimethyloxazol, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2H-Pyran-2,4(3H)dion, 9-Octadecansäure, 2-Hydroxy-3-methyl-2-hydropenta-1-on, 1-Methyl-1-H-Inden, Naphthalin

#### Aktivkohle-Matrix

$\Delta^3$ -Caren, Triazin-Derivate, 2-Butyltetrahydrofuran, Buttersäureester, Methyldecalin, Propionsäureester

#### Eluat der PAH-Probe

Dihydro-5-propyl-2-(3H)-Furanon, Phthalsäureester, Phthalsäure, Hexansäure-dioctylester, Ester der Propionsäure, Hexansäure, 1,2-Propandiol, Benzylalkohol, 4-Chloro-2-nitrophenol, 1-Hexadecanol, 9-Dodecyltetradecahydrophenanthren, Furfurylsäurediethylester, Furfurylalkohol, Phenantrensäure